

**ANTUN BARIŠIĆ**

**TERMODINAMIČKO I STRUKTURNO  
ISTRAŽIVANJE KOMPLEKSIRANJA ALKALIJSKIH  
KATIONA SA SEKUNDARNIM I TERCIJARNIM  
AMIDNIM DERIVATIMA KALIKS[4]ARENA U VIŠE  
ORGANSKIH OTAPALA**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja zvanja magistra kemije

**Zagreb**

**2016.**

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom doc. dr. sc. Gordana Horvata.

## *Zahvale*

*Zahvaljujem se mentoru, doc. dr. sc. Gordanu Horvatu na stručnom vođenju ovog diplomskog rada te brojnim konstruktionim primjedbama i prijedlozima. Hvala i na kontinuiranom praćenju mog rada tijekom studija. Zahvaljujem se na savjetima i diskusijama koje su mi uvelike pomogle.*

*Svim djelatnicima Zavoda za fizikalnu kemiju hvala na toploj i srdačnoj atmosferi uslijed koje je bilo ugodno raditi.*

# SADRŽAJ

<b>SAŽETAK .....</b>	<b>VI</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>VII</b>
<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
1.1. CILJ I OPSEG RADA .....	2
<b>2. TEORIJSKI DIO.....</b>	<b>3</b>
2.1. KALIKSARENI.....	3
2.1.1. Podrijetlo i struktura kaliksarena .....	3
2.1.2. Svojstva kaliksarena .....	4
2.2. EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE KONSTANTI STABILNOSTI.....	6
2.2.1. Konstante stabilnosti .....	6
2.2.2. Spektrofotometrijsko određivanje konstanti stabilnosti .....	8
2.2.3. Kalorimetrijsko određivanje konstanti stabilnosti.....	10
2.3. SOLVATACIJA.....	13
2.3.1. Termodinamičke funkcije solvatacije.....	13
2.3.2. Termodinamičke funkcije transfera <sup>3,16,23</sup> .....	14
2.4. MOLEKULSKA DINAMIKA .....	17
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>18</b>
3.1. MATERIJALI.....	18
3.2. PRIPRAVA OTOPINA.....	19
3.3. TITRACIJE .....	21
3.3.1. Spektrofotometrijske titracije .....	21
3.3.2. Mikrokalorimetrijske titracije.....	21
3.4. ODREĐIVANJE TOPLJIVOSTI .....	22
3.5. MOLEKULSKA DINAMIKA .....	23

<b>4.</b>	<b>REZULTATI.....</b>	<b>24</b>
4.1.	STRUKTURE KALIKSARENSKIH LIGANADA U OTOPINI .....	24
4.1.1.	Ligand <b>1</b> .....	24
4.1.2.	Ligand <b>2</b> .....	26
4.2.	VEZANJE KATIONA ALKALIJSKIH METALA U <i>N</i> -METILFORMAMIDU .....	27
4.2.1.	Kompleksi liganda <b>1</b> u <i>N</i> -metilformamidu .....	27
4.2.2.	Kompleksi liganda <b>2</b> u <i>N</i> -metilformamidu .....	32
4.3.	VEZANJE KATIONA ALKALIJSKIH METALA U <i>N,N</i> -DIMETILFORMAMIDU .....	42
4.3.1.	Kompleksi liganda <b>1</b> u <i>N,N</i> -dimetilformamidu.....	42
4.3.2.	Kompleksi liganda <b>2</b> u <i>N,N</i> -dimetilformamidu.....	47
4.4.	VEZANJE KATIONA ALKALIJSKIH METALA U ETANOLU .....	57
4.4.1.	Kompleksi liganda <b>1</b> u etanolu.....	57
4.4.2.	Kompleksi liganda <b>2</b> u etanolu.....	60
4.5.	TOPLJIVOSTI LIGANADA 1 I 2 U VIŠE ORGANSKIH OTAPALA .....	65
<b>5.</b>	<b>DISKUSIJA .....</b>	<b>67</b>
<b>6.</b>	<b>ZAKLJUČAK .....</b>	<b>75</b>
<b>7.</b>	<b>LITERATURNI VRELA .....</b>	<b>77</b>
<b>8.</b>	<b>ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>80</b>

## SAŽETAK

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Kemijski odsjek

Diplomski rad

### TERMODINAMIČKO I STRUKTURNO ISTRAŽIVANJE KOMPLEKSIRANJA ALKALIJSKIH KATIONA SA SEKUNDARNIM I TERCIJARNIM AMIDNIM DERIVATIMA KALIKS[4]ARENA U VIŠE ORGANSKIH OTAPALA

Antun Barišić

Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Hrvatska

U okviru ovog rada sustavno je istražen utjecaj otapala na ravnoteže reakcija kompleksiranja sekundarnog i tercijarnog amidnog derivata kaliks[4]arena s kationima alkalijskih metala. Kompleksiranje je proučavano UV-Vis spektrometrijskim i izotermnim mikrokolorimetrijskim titracijama u više organskih otapala, *N*-metilformamidu (NMF), *N,N*-dimetilformamidu (DMF) i etanolu (EtOH). Određene su konstante stabilnosti odgovarajućih kompleksa, kao i pripadajuće termodinamičke reakcijske veličine. Na temelju određenih termodinamičkih funkcija otapanja liganda, i literaturnih termodinamičkih podataka solvatacije alkalijskih kationa, izračunane su Gibbsove energije transfera svih sudionika reakcije. Da bi se stekao detaljniji uvid u procese vezanja kationa i molekula otapala s istraživanim spojevima provedene su odgovarajuće računalne simulacije primjenom metode klasične molekulske dinamike.

Kaliksaren **1** specifično veže  $\text{Na}^+$  u svim proučavanim otapalima. Kaliksaren **2** u *N*-metilformamidu i *N,N*-dimetilformamidu veže sve katione alkalijskih metala, osim  $\text{Cs}^+$ , dok u etanolu veže samo ione  $\text{Li}^+$  i  $\text{Na}^+$ . Veća stabilnost kompleksa  $\text{Na2}^+$  u odnosu na komplekse  $\text{Na1}^+$ , u svim proučavanim otapalima, objašnjena je preko entalpijskog doprinosa Gibbsvoj energiji kompleksiranja koji je povoljniji kod kaliksarena **2**. U simulacijama molekulske dinamike uočen je proces inkluzije molekula otapala kod svih nastalih kompleksa kaliksarena **1** i **2**.

(80 stranica, 54 slika, 38 tablica, 7 shematskih prikaza, 32 literaturnih navoda, izvornik na hrvatskom jeziku)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Hrvatska.

Ključne riječi: alkalijski kationi / kaliks[4]aren / kompleksiranje / mikrokolorimetrija / solvatacija / spektrofotometrija / termodinamičke veličine prijenosa / molekulska dinamika

Mentor: doc. dr. sc. Gordan Horvat

Ocjenjivači: doc. dr. sc. Gordan Horvat

Izv. prof. dr. sc. Nives Galić

doc. dr. sc. Vladimir Stilinović

Rad prihvaćen: 28. lipnja 2016.

## ABSTRACT

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Chemistry

Diploma Thesis

### THERMODYNAMIC AND STRUCTURAL STUDIES ON THE COMPLEXATION OF ALKALI-METAL CATIONS WITH SECONDARY AND TERTIARY CALIX[4]ARENE AMIDE DERIVATE IN SEVERAL ORGANIC SOLVENTS

Antun Barišić

Division of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,  
University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Croatia

The effect of the solvent on the complexation reactions of a lower-rim calix[4]arene secondary and tertiary amide derivatives (**1**, **2**) with alkali-metal cations was systematically investigated. Cation complexation was explored by means of UV-Vis spectrophotometric and isothermal microcalorimetric titrations in *N*-methylformamide (NMF), *N,N*-dimethylformamide (DMF), and ethanol (EtOH). The stability constants of the complexes, as well as the corresponding thermodynamic reaction quantities, were determined from the obtained experimental data. Using the experimentally determined ligand solubilities and literature data of cation solvation thermodynamics, transfer Gibbs energies of all reaction participants were calculated. To get more detailed insight into the binding of cations and solvent molecules by the investigated calix[4]arenes, molecular dynamics simulations were carried out.

Calixarene **1** specifically binds  $\text{Na}^+$  in all solvents examined. In *N*-methylformamide and *N,N*-dimethylformamide calixarene **2** binds all examined alkali metals, apart from  $\text{Cs}^+$ , while in ethanol it only binds  $\text{Li}^+$  and  $\text{Na}^+$ . Larger stability of calixarene  $\text{Na2}^+$  complex than that of  $\text{Na1}^+$  complex in all solvents studied, was explained by enthalpic contribution to the Gibbs energy of complexation, which is more favorable in case of complexes of ligand **2**. In molecular dynamics simulations the inclusion of solvent molecules was observed for all complexes of ligands **1** and **2**.

(80 pages, 54 figures, 38 tables, 7 schematic overviews, 32 references, original in Croatian)

Thesis is deposited in the Central Chemistry Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Croatia.

Key words: alkali-metal cations / calix[4]arene / complexation / microcalorimetry / solvation / spectrophotometry / thermodynamic transfer quantities / molecular dynamics

Supervisor: Dr. Gordan Horvat, Doc.

Reviewers: Dr. Gordan Horvat, Doc.

Dr. Nives Galić, Assoc. Prof.

Dr. Vladimir Stilinović, Doc.

Thesis accepted: 28 June, 2016.

# 1. Uvod

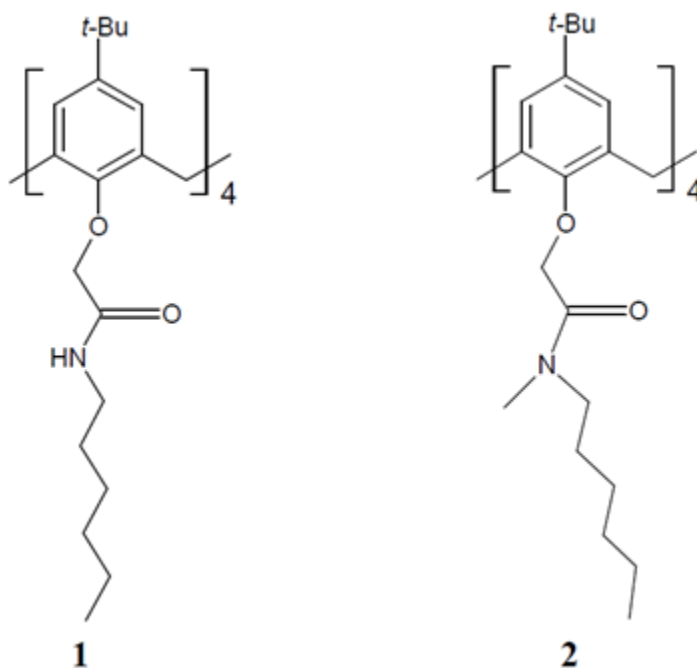
Kaliksareni su makrociklički oligomeri koji se sastoje od fenolnih podjedinica povezanih metilenskim skupinama u *o*-položaju fenola.<sup>1</sup> Struktura arilnog dijela kaliksarenske molekule u otopini je prilično kruta što uvjetuje uređeni prostorni raspored supstituenata na fenolnim atomima kisika. Uvođenjem pogodnih supstituenata na donjem obodu kaliksarena moguće je stvoriti vezno mjesto pogodno za vezanje raznih kemijskih vrsta što čini te molekule pogodnim receptorima za različite kemijske vrste (katione, anione, neutralne molekule).<sup>1-7</sup> Supstituirani kaliksareni, ovisno o vrsti supstituenata koji tvore vezno mjesto, mogu prilično dobro, a ponekad i selektivno, vezati određene kemijske vrste pa nalaze primjenu kao kemijski senzori.<sup>8</sup> Zbog uređenog položaja supstituenata derivati kaliksarena vrlo su zanimljivi i kao sintetski modeli ion-selektivnih membranskih kanala te kao modelne molekule koje oponašaju aktivno mjesto enzima.<sup>9</sup> Također se mogu koristiti u selektivnom kompleksiranju pojedinih kiralnih molekula, aminokiselina ili peptida.<sup>10</sup>

Sposobnost vezanja pojedinih kemijskih vrsta određena je funkcionalnim skupinama na supstituentu, a također i veličinom veznog mjesta. Ne supstituirani kaliksareni pokazuju tek umjeren afinitet za vezanje manjih molekula i iona koji se povećava u bazičnom mediju uslijed deprotonacije hidroksilne skupine fenola.<sup>1</sup> Vezno mjesto s karbonilnim i eterskim skupinama pokazuje hidrofilni karakter s velikim afinitetom za vezanje kationa, poglavito iona alkalijskih i zemnoalkalijskih metala.<sup>11</sup> Na elektron-donorska svojstva, fleksibilnost i veličinu kaliksarenske šupljine utječe i struktura preostalog dijela supstituenata. Posebno zanimljivu skupinu derivata kaliksarena čine sekundarni i tercijarni amidni derivati<sup>11,12</sup> koji se međusobno razlikuju u mogućnosti stvaranja intramolekulskih vodikovih veza gdje je kod sekundarnim derivata moguća interakcija između hidron-donorske skupine (–NH) i hidronakceptorske (karbonilne) skupine. Intramolekulske vodikove veze imaju velik utjecaj na stabilnost kompleksa s ionima metala budući da uslijed koordinacije metala dolazi do prekida tih interakcija.<sup>13</sup> Važnu ulogu u procesu nastanka kompleksa ima i solvatacija svih sudionika reakcije, tj. liganda, kationa i kompleksa.<sup>12,14</sup> Moguća je i ugradnja molekula otapala u kaliksarensku hidrofobnu šupljinu<sup>11,15</sup> što dovodi do pozitivnog alosteričkog utjecaja na vezanje kationa.<sup>12</sup>



## 1.1. Cilj i opseg rada

Cilj ovog rada bio je istražiti kompleksacijske afinitete sekundarnih (**1**) i tercijarnih (**2**) amidnih derivata kaliksarena prema kationima alkalijskih metala u više organskih otapala. U tu svrhu sintetizirana su dva derivata p-tert-butil kaliks[4]arena čije su molekulske strukture prikazane na slici 1. Kompleksacijski afiniteti pripremljenih liganada prema kationima alkalijskih metala proučavani su u *N*-metilformamidu, *N,N*-dimetilformamidu i etanolu pomoću UV-Vis spektrometrijskih titracija te primjenom izotermne mikrokalorimetrije. Određene su konstante stabilnosti odgovarajućih kompleksa, kao i pripadajuće termodinamičke reakcijske veličine ( $\Delta_r X^\dagger$ ,  $X = G, H, S$ ). Kako bi se detaljnije objasnile razlike u kompleksacijskim svojstvima spojeva **1** i **2** u pojedinim otapalima, određene su i standardne Gibbsove energije otapanja ( $\Delta_{\text{sol}} G^\dagger$ ) liganada.<sup>12</sup> Pomoću dobivenih Gibbsovih energija otapanja liganada i literaturnih podataka za termodinamičke veličine transfera kationa,<sup>16</sup> izračunate su ostale Gibbsove energije transfera sudionika reakcije. Dobiveni podaci pružaju detaljnije termodinamičko objašnjenje utjecaja otapala na kompleksiranje. Da bi se stekao detaljniji uvid u strukturne karakteristike koordinacije kationa i molekula otapala s istraživanim spojevima, te u strukturu intramolekulskih vodikovih veza, provedene su odgovarajuće računalne simulacije primjenom metode molekulske dinamike.



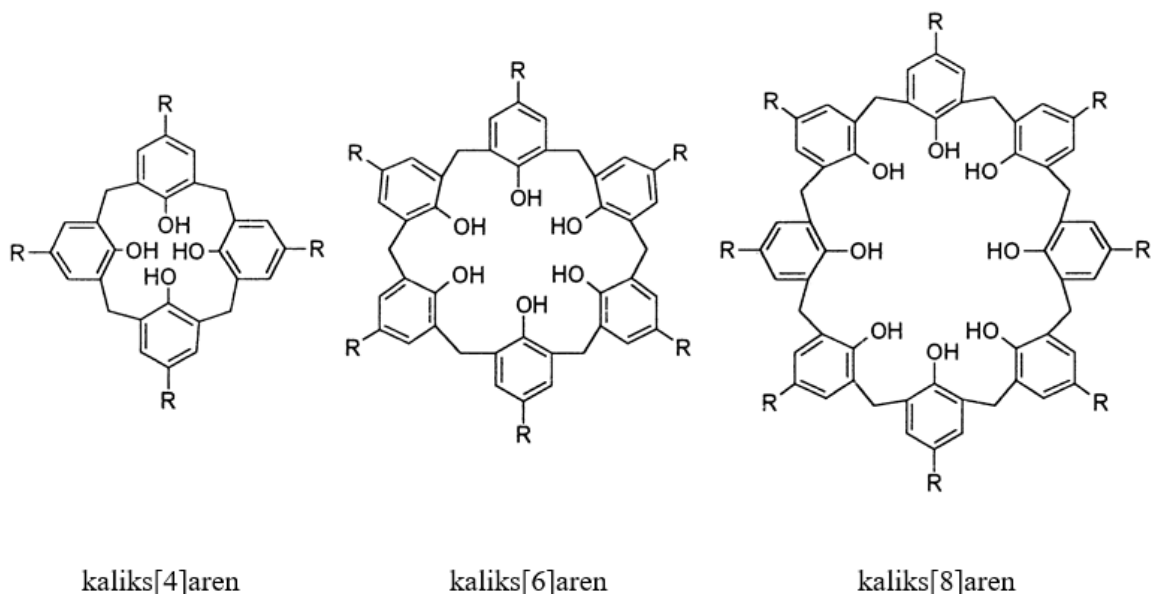
**Slika 1:** Molekulske strukture amidnih derivata kaliksarena proučavanih u ovom radu.

## 2. Teorijski dio

### 2.1. Kaliksareni

#### 2.1.1. Podrijetlo i struktura kaliksarena

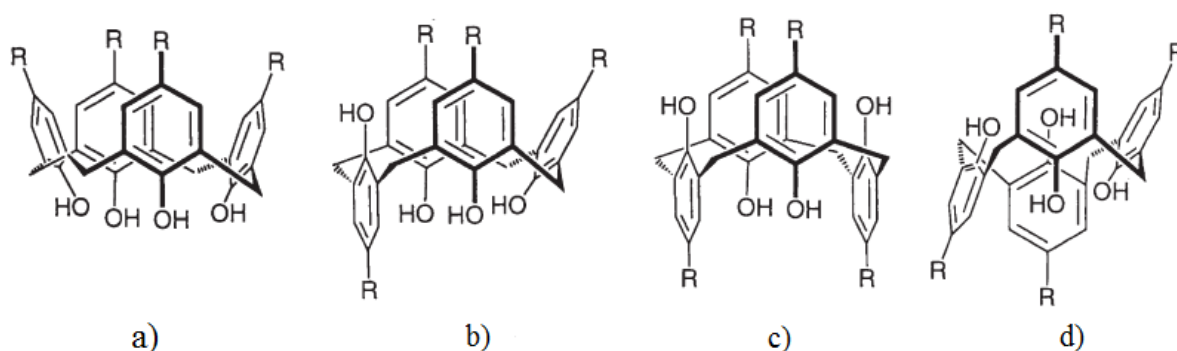
Kaliksareni su makrociklički oligomeri dobiveni bazno kataliziranom kondenzacijom para-supstituiranih fenola i formaldehida.<sup>1</sup> Ovisno o uvjetima sinteze (količina i vrsta baze, temperatura, zaštitna para-skupina) nastaju kaliksareni s četiri ili više podjedinica. Produkti kondenzacije su uglavnom kaliks[4]aren, kaliks[6]aren, kaliks[8]aren (slika 2). Takve vrste su, u usporedbi s analogno građenim kaliks[5]arenom ili kaliks[7]arenom, stabilizirane jačim intramolekulskim vodikovim vezama na donjem obodu kaliksarenskog prstena. U novije vrijeme sintetizirane su i vrste s 12, 16 ili čak 20 arilnih skupina.



Slika 2: Strukture kaliksarena

Kaliksareni su nazvani prema lat. riječi *calix*, što znači pehar ili kalež, jer je njihova struktura upravo takvog oblika, dok *aren* u imenu označava svojstvo aromatičnosti monomera. U imenu kaliksarena u uglatoj zagradi stoji broj koji označava broj podjedinica. Tako primjerice, naziv kaliks[4]aren označava da spoj sadrži četiri fenolne podjedinice. Kaliksareni sa slobodnom hidroksilnom skupinom nazivaju se nesupstituiranim.<sup>17</sup>

Istraživanja strukture ne supstituiranih kaliksarena u raznim otapalima pokazala su da ti spojevi postoje u obliku više različitih konformacija, koje su posljedica fleksibilne strukture. S povećanjem broja arilnih skupina raste broj mogućih konformacija, koje su posljedica rotacije pojedinih monomera oko središnje osi pri čemu nastaju rotacijski diastereomeri. Na slici 3: prikazani su rotacijski diastereomeri cikličkog tetramera, nazvani *stožac*, djelomičan *stožac*, 1,3- te 1,2-djelomičan *stožac*. Stabilnost struktura pada u nizu: *stožac* > djelomičan *stožac* > 1,2-djelomičan *stožac* > 1,3-djelomičan *stožac*. Konformacija *stošca* najstabilnija je u otopinama i u čvrstom stanju budući da su OH-skupine orijentirane na način koji omogućava nastajanje najvećeg broja cirkularnih intramolekulskih vodikovih veza u odnosu na ostale orijentacije. U proton-akceptorskim otapalima rotacija je olakšana zbog stvaranja vodikovih veza s molekulama otapala.<sup>18</sup> Kod kaliksarena se često u *para*-položaju benzenskog prstena uvode veće alkilne skupine koje sprječavaju rotaciju pojedinih podjedinica čime je preferirana struktura u konformaciji *stošca*.



**Slika 3:** Rotacijski diastereomeri ne supstituiranog *p*-alkilkaliks[4]arena: a) *stožac*, b) djelomičan *stožac*, c) 1,3-djelomičan *stožac* i d) 1,2-djelomičan *stožac*.

### 2.1.2. Svojstva kaliksarena

Najznačajnije svojstvo kaliksarena je mogućnost korištenja tih molekula kao receptora iona i molekula. Međutim, ne supstituirani kaliksareni pokazuju tek umjeren afinitet za vezanje navedenih vrsta. Afinitet prema kationima donekle se povećava u bazičnom mediju uslijed deprotonacije fenolnih skupina.<sup>15</sup>

Suprotno tome, derivati kaliksarena sa supstituentima na fenolnim jezgrama (eteri, esteri), uz činjenicu da su konformacijski ograničeni, mogu posjedovati dodatne funkcionalne skupine koje povećavaju afinitet tih liganada prema određenim kemijskim vrstama. Ovisno o vrsti funkcionalnih skupina derivati kaliksarena mogu se svrstati u

skupine amidnih, aminokiselinskih, ketonskih, esterskih, eterskih derivata kaliksarena pri čemu su navedene samo najčešće skupine.<sup>14</sup> Prednost tih derivata pred sličnim receptorima, kao što su krunasti eteri ili ciklodekstrini, je relativno jednostavna sinteza, dobro definirana struktura te moguća visoka specifičnost prema supstratu koja se postiže variranjem supstituenata na gornjem i donjem obodu kaliksarena.<sup>1</sup>

Utvrđeno je da receptorski afinitet kaliksarena ponajviše ovisi o vrsti supstituenta vezanog na fenolni kisik. Za kompleksiranje kationa, posebice alkalijskih i zemnoalkalijskih metala, pogodni su supstituenti koji posjeduju karbonilne skupine radi dobrih elektron-dornih svojstava kisika i fleksibilnosti veznog mjesta. Vezno mjesto, odnosno hidrofilnu kaliksarensku šupljinu, tvore karbonilne skupine supstituenata i fenolni atomi kisika.

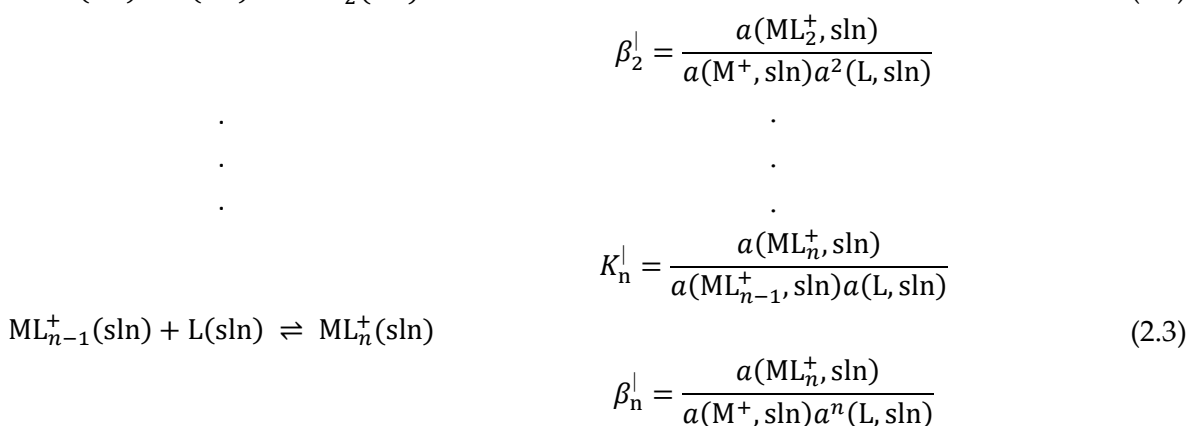
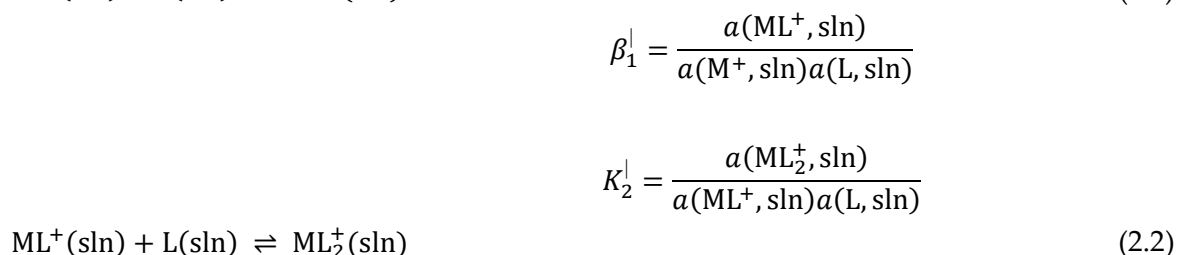
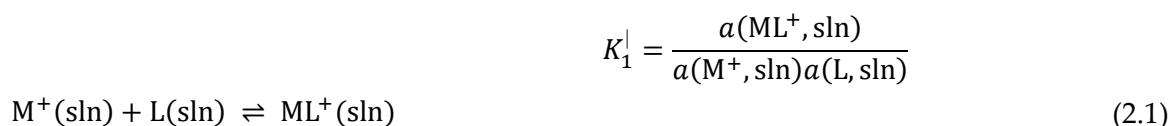
Znatan utjecaj na stabilnost kompleksa s ionima metala imaju supstituenti koji uz karbonilne, hidron-akceptorsku skupine, posjeduju i hidron-dorske skupine.<sup>13</sup> Ova skupina kaliksarena iznimno je zanimljiva i zbog sličnosti veznog mjesta s veznim mjestima za katione pronađenim u raznim biološkim sustavima. Stoga se takvi derivati kaliksarena koriste kao modelni spojevi ionskih kanala u staničnim membranama.<sup>19</sup> Također se koriste u svrhu molekuskog prepoznavanja biološki aktivnih molekula, kao što su molekule aminokiselina ili oligopeptida.<sup>10</sup>

Broj radova u kojima se proučavaju sinteza, dizajn, struktura i kompleksacijska svojstva kaliks[n]arena raste eksponencijalno s vremenom, što upućuje na primjenjivost i veliki znanstveni potencijal kaliksarenske kemije. Uvođenjem većih supstituenata onemogućuje se rotacija fenolnih podjedinica oko kaliksarenskog prstena pri čemu se u otopini nalazi samo jedan kaliksarenski konformer. Daljnjim proučavanjem sintetskih postupaka omogućeno je dobivanje točnog određenog konformera kao produkta. Navedenim postupcima otvoren je put prema dizajnu i sintezi receptora sa ciljanim svojstvima selektivnog ili specifičnog vezanja određenih molekulskih vrsta.

## 2.2. Eksperimentalno određivanje konstanti stabilnosti

### 2.2.1. Konstante stabilnosti

Određivanje konstanti ravnoteže reakcija izuzetno je važno u kemijskim istraživanjima radi čega je razvijen čitav niz odgovarajućih eksperimentalnih metoda. Konstante ravnoteže koje definiraju stabilnost kompleksa u otopini nazivaju se konstantama stabilnosti. Kada se u otopini uzastopno događa niz reakcija, stabilnost svakog nastalog kompleksa izražava se tzv. sukcesivnim ( $K_i^|$ ) i kumulativnim ( $\beta_i^|$ ) standardnim konstantama stabilnosti koje su dane izrazima:



gdje je  $a(i, sln)$  izraz za relativni aktivitet vrste  $i$  u otopini. Odnos sukcesivne i kumulativne konstante dan je izrazom:

$$\beta_i^| = \prod_{j=1}^i K_j^| \quad (2.5)$$

dok je relativni aktivitet dan izrazom:

$$a(i, sln) = \gamma(i, sln) \frac{[i, sln]}{c^|} \quad (2.5)$$

gdje je  $\gamma(i, \text{sln})$  koeficijent aktiviteta vrste  $i$ ,  $[i, \text{sln}]$  je ravnotežna koncentracija vrste  $i$ , a  $c^l$  je standardna koncentracija koja iznosi  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Izrazi u jednadžbama (2.1) do (2.3) mogu se raspisati na sljedeći način:

$$K_i^l = \frac{\gamma(\text{ML}_i^+, \text{sln})}{\gamma(\text{ML}_{i-1}^+, \text{sln})\gamma(\text{L}, \text{sln})} \frac{[\text{ML}_i^+, \text{sln}]c^l}{[\text{ML}_{i-1}^+, \text{sln}][\text{L}, \text{sln}]} = \frac{\gamma(\text{ML}_i^+, \text{sln})c^l}{\gamma(\text{ML}_{i-1}^+, \text{sln})\gamma(\text{L}, \text{sln})} K_i \quad (2.6)$$

$$\beta_i^l = \frac{\gamma(\text{ML}_i^+, \text{sln})}{\gamma(\text{M}^+, \text{sln})\gamma^i(\text{L}, \text{sln})} \frac{[\text{ML}_i^+, \text{sln}](c^l)^i}{[\text{M}^+, \text{sln}][\text{L}, \text{sln}]^i} = \frac{\gamma(\text{ML}_i^+, \text{sln})(c^l)^i}{\gamma(\text{M}^+, \text{sln})\gamma^i(\text{L}, \text{sln})} \beta_i. \quad (2.7)$$

Veličine  $K_i$  i  $\beta_i$  se nazivaju empirijskim (koncentracijskim ili stehiometrijskim) konstantama stabilnosti. Za razliku od standardnih konstanti stabilnosti, koje ovise samo o temperaturi, empirijske konstante zbog koncentracijske ovisnosti koeficijenata aktiviteta ovise i o sastavu otopine u ravnoteži.

Budući da kaliksareni s alkalijskim kationima najčešće reagiraju u stehiometrijskom omjeru  $1 : 1$ , uvrštavanjem izraza (2.5) u (2.1) proizlazi da je standardna konstanta ravnoteže nastanka kompleksa jednaka:

$$K^l = \frac{\gamma(\text{ML}^+, \text{sln})}{\gamma(\text{M}^+, \text{sln})\gamma(\text{L}, \text{sln})} \frac{[\text{ML}^+, \text{sln}]c^l}{[\text{M}^+, \text{sln}][\text{L}, \text{sln}]} \quad (2.8)$$

odnosno:

$$K^l = \frac{\gamma(\text{ML}^+, \text{sln})c^l}{\gamma(\text{M}^+, \text{sln})\gamma(\text{L}, \text{sln})} K. \quad (2.9)$$

S obzirom da je ligand u otopini prisutan u niskim koncentracijama, te je električki neutralna vrsta, može se primijeniti aproksimacija da je  $\gamma(\text{L}, \text{sln}) \approx 1$ . Kation i nastali kompleks imaju isti naboj pa se može pretpostaviti da su njihovi koeficijenti aktiviteta približno isti. Na ovaj način dobiva se izraz:

$$K^l = K c^l = \frac{[\text{ML}^+, \text{sln}]c^l}{[\text{M}^+, \text{sln}][\text{L}, \text{sln}]}. \quad (2.10)$$

Konstante ravnoteže određuju se mjerenjem vrijednosti ili promjene nekog svojstva sustava, kao što su apsorbancija, promjena entalpije, elektromotivnost elektrokemijskog članka ili provodnost otopine. To svojstvo ovisi o ravnotežnim koncentracijama kemijskih vrsta prisutnih u reakcijskoj smjesi. Iz dobivenih rezultata se zatim odgovarajućom obradom podataka dolazi do vrijednosti konstante ravnoteže. Najpouzdaniji rezultati dobivaju se u području  $\approx 20 - 80\%$  udjela kompleksa u odnosu na ukupnu koncentraciju liganda. Najčešće

korištene metode za određivanje konstanti stabilnosti su spektrofotometrija, potenciometrija, fluorimetrija te konduktometrija. Također se koriste se i NMR titracije, polarografija, radiometrija, ionska izmjena, pa i kinetička mjerenja. Izbor metode ovisi o značajkama sustava i osjetljivosti pojedine metode. Fluorimetrija i potenciometrija su osjetljive metode prikladne za određivanje konstanti stabilnosti reda veličine do  $10^8$ , a radiometrijom se mogu odrediti konstante ravnoteže još većeg iznosa. Gornja granica osjetljivosti svake metode može se povisiti pomoću kompeticijskih eksperimenata. U ovom radu su za određivanje konstanti stabilnosti korištene spektrofotometrijske i kalorimetrijske titracije.

## 2.2.2. Spektrofotometrijsko određivanje konstanti stabilnosti

Spektrofotometrija je metoda kojom se mjeri interakcija tvari s elektromagnetskim zračenjem u UV-Vis području. Prilikom interakcije molekula i elektromagnetskog zračenja intenzitet elektromagnetskog zračenja se smanjuje uslijed tri različita efekta: refleksije, transmisije i apsorpcije. Smanjenje intenziteta izražava se veličinom koja se zove transmitancija, koja je dana izrazom:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.11)$$

gdje je  $I_0$  intenzitet upadnog zračenja, a  $I$  intenzitet propuštenog zračenja. Ako se količina raspršenog i reflektiranog svjetla svede na minimum, transmitancija je direktno povezana s koncentracijom spektralno aktivne vrste pomoću Lambert-Beerov zakona:

$$A(\lambda) = -\lg T = \varepsilon_i(\lambda)c_i l \quad (2.12)$$

gdje  $l$  predstavlja vrijednost duljine puta koji zraka prođe kroz sustav, a  $\varepsilon_i(\lambda)$  molarni apsorpcijski koeficijent pri vrijednosti valne duljine  $\lambda$ . Veličina  $A$  naziva se apsorbancija. Lambert-Beerov zakon vrijedi u uvjetima monokromatskog zračenja, razrijeđenih otopina i optički homogenog (izotropnog) medija. Ukoliko je u otopini prisutno više spektralno aktivnih vrsta, tada je pri nekoj valnoj duljini zapažena apsorbancija jednaka sumi apsorbancija svih spektralno aktivnih vrsta:

$$A(\lambda) = (c_1\varepsilon_1(\lambda) + c_2\varepsilon_2(\lambda) + \dots + c_i\varepsilon_i(\lambda))l. \quad (2.13)$$

Ako je barem jedan od sudionika spektralno aktivan u UV-Vis području, pogodno je konstante stabilnosti određivati spektrofotometrijskim titracijama. U slučaju da su ligand i kompleks spektralno aktivni, njihovi molarni apsorpcijski koeficijenti moraju se razlikovati u promatranom području valnih duljina ako se želi pouzdano odrediti vrijednost konstante ravnoteže. Uz kaliksarenske ligande koji apsorbiraju zračenje u UV-Vis području, također apsorbiraju i pripadajući kompleksi s alkalijskim kationima, čime izraz za apsorbanciju reakcijske smjese poprima oblik:

$$A = (\varepsilon_L[L] + \varepsilon_{ML^+}[ML^+])l = (\varepsilon_L c_L - (\varepsilon_L - \varepsilon_{ML^+})[ML^+])l \quad (2.14)$$

gdje  $[L]$  i  $[ML^+]$  označavaju ravnotežne koncentracije odgovarajućih vrsta, a  $c_L$  predstavlja analitičku koncentraciju liganda. Uvrštavanjem tvarne bilance:

$$[L] = c_L - [ML^+] \quad (2.15)$$

$$[M^+] = c_{M^+} - [ML^+] \quad (2.16)$$

u izraz za stehiometrijsku konstantu ravnoteže (2.10), on postaje:

$$K = \frac{[ML^+]}{(c_{M^+} - [ML^+])(c_L - [ML^+])}. \quad (2.17)$$

Ravnotežna koncentracija kompleksa izražena preko gornje jednadžbe iznosi:

$$[ML^+] = \frac{(Kc_{M^+} + Kc_L + 1) - \sqrt{(Kc_{M^+} + Kc_L + 1)^2 - 4K^2c_{M^+}c_L}}{2K} \quad (2.18)$$

što uvrštavanjem u izraz (2.14) i dijeljenjem s duljinom optičkog puta daje:

$$a = \frac{A}{l} = \varepsilon_L c_L - (\varepsilon_L - \varepsilon_{ML^+}) \frac{(Kc_{M^+} + Kc_L + 1) - \sqrt{(Kc_{M^+} + Kc_L + 1)^2 - 4K^2c_{M^+}c_L}}{2K}. \quad (2.19)$$

Nelinearnom regresijskom analizom ovisnosti  $a$  o analitičkoj koncentraciji titransa moguće je odrediti iznos konstante ravnoteže, kao i molarne apsorpcijske koeficijente  $\varepsilon_L$  i  $\varepsilon_{ML^+}$ . Ponekad se spektar kompleksa ne razlikuje znatno od spektra slobodnog liganda te je u tom slučaju bolje koristiti multivarijatnu analizu spektralnih podataka. Takva analiza omogućuje korištenje cjelokupnih spektara, a ne samo podataka pri jednoj valnoj duljini.



### 2.2.3. Kalorimetrijsko određivanje konstanti stabilnosti

Gotovo sve kemijske reakcije i fizikalni procesi popraćeni su toplinskim efektima koje je moguće eksperimentalno odrediti metodom kalorimetrije. U kalorimetru razlikujemo dvije cjeline, sustav, u kojem se odvija promatrani proces i okolinu koja je povezana sa sustavom pomoću spojeva koji bolje ili lošije vode toplinu i nazivaju se termički otpornici.

Ukoliko se toplina određuje pri konstantnom tlaku tada ona prema prvom zakonu termodinamike i definiciji funkcije entalpije odgovara promjeni entalpije promatranog sustava. Entalpija zatvorenog sustava je funkcija triju varijabli<sup>20</sup>:

$$H = H(p, T, \xi) \quad (2.20)$$

gdje je  $p$  oznaka za tlak,  $T$  za temperaturu, a  $\xi$  za doseg reakcije. Totalni diferencijal ove funkcije glasi:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T, \xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p, T} d\xi \quad (2.21)$$

što u slučaju izoternog kalorimetra pri konstantnom tlaku poprima oblik:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p, T} d\xi. \quad (2.22)$$

Dijeljenjem izraza za promjenu entalpije  $dH$  sa promjenom dosega  $d\xi$  dobivamo reakcijsku entalpiju:

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p, T}. \quad (2.23)$$

Budući da se reakcijska entalpija obično ne mijenja tijekom reakcije gornja jednačba se može zapisati kao:

$$\Delta H = \Delta_r H \xi. \quad (2.24)$$

Kalorimetrijsko određivanje konstanti stabilnosti kompleksa temelji se upravo na gornjem izrazu, odnosno ovisnosti promjene entalpije o reakcijskom dosegu. Pri čemu je doseg proporcionalan ravnotežnoj koncentraciji nastalog kompleksa:

$$\xi = [\text{ML}^+]V \quad (2.25)$$

gdje je  $V$  volumen reakcijskog sustava.

Uvrštavanjem izraza za ravnotežnu koncentraciju nastalog kompleksa (2.18) i izraza za doseg reakcije (2.25) u izraz (2.24) dobivamo ovisnost kumulativne promjene entalpije o ukupnim (analitičkim) koncentracijama kationa  $M^+$  i liganda L:

$$\Delta H = \Delta_r H \left[ \frac{(Kc_{M^+} + Kc_L + 1) - \sqrt{(Kc_{M^+} + Kc_L + 1)^2 - 4K^2c_{M^+}c_L}}{2K} \right] V. \quad (2.26)$$

Budući da eksperimentalni podaci nužno sadrže i pogreške, često se umjesto kumulativnih koriste sukcesivne promjene entalpije, koje su definirane za svaki pojedini dodatak titransa:

$$\Delta(\Delta H) = (\Delta H_n - \Delta H_{n-1}) = \Delta_r H(\xi_n - \xi_{n-1}). \quad (2.27)$$

U gornjoj jednadžbi je  $n$  redni broj dodatka titransa, a  $\xi_n$  i  $\xi_{n-1}$  su dosezi definirani jednadžbom (2.25).

U slučaju kalorimetara perfuzijskog tipa prilikom dodatka titransa dolazi do izlivanja reakcijske smjese iz kalorimetrijske ćelije uslijed čega se mijenjaju analitičke koncentracije reaktanata i nastalog kompleksa. Za promjenu koncentracije titranda L tijekom dodatka može se napisati:

$$dc_L = -\frac{c_L dV}{V_{\text{ćelija}}}. \quad (2.28)$$

Koncentracija titranda na kraju  $n$ -tog dodatka  $c_{L,n}$  dobiva se kao rješenje jednadžbe:

$$\int_{c_0}^{c_n} \frac{dc_L}{c_L} = \int_0^{V_n} -\frac{dV}{V_{\text{ćelija}}}. \quad (2.29)$$

Gornja jednadžba integriranjem prelazi u oblik:

$$c_{L,n} = c_{L,0} e^{-\frac{V_n}{V_{\text{ćelija}}}} \quad (2.30)$$

pri čemu je  $V_n$  ukupni volumen titransa dodanog do tog trenutka u titraciji. Koncentracija titransa M mijenja se prema jednadžbi:

$$dc_M = -\frac{c_{M,0}dV - c_M dV}{V_{\text{ćelija}}} \quad (2.31)$$

što integracijom daje:

$$dc_{M,n} = c_{M,0} \left( 1 - e^{-\frac{V_n}{V_{\text{ćelija}}}} \right). \quad (2.32)$$

Izrazi (2.30) i (2.32) vrijede samo kada je reakcijska smjesa u svakom trenutku homogena, odnosno kada se miješanje titransa događa vrlo brzo.

Kod određivanja reakcijskih termodinamičkih veličina iz titracija dobivenim kalorimetrom perfuzijskog tipa treba koristiti modificirani oblik jednadžbe (2.27) u koju se dodaje član  $\frac{(n_1+n_2)\Delta V}{V}\Delta_r H$  na način da se zbroji sa izrazom (2.27). U tom članu  $n_1$  označava ravnotežnu množinu kompleksa prije dodatka titransa,  $n_2$  ravnotežnu množinu kompleksa nakon dodatka, a  $\Delta V$  je volumen dodatka. Dodatni član odgovara toplini koja se oslobodila izvan reakcijske ćelije, u prostoru u kojem nema toplinskih senzora kalorimetra.

Vrijednosti reakcijske entalpije i konstante ravnoteže dobivaju se provedbom nelinearne regresijske analize prema izrazu (2.27). Korištenjem osnovnih termodinamičkih relacija moguće je odrediti vrijednosti  $\Delta_r G^\circ$  i  $\Delta_r S^\circ$ . Standardna konstanta ravnoteže povezana je sa standardnom promjenom Gibbsove energije na sljedeći način:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (2.33)$$

dok je  $\Delta_r G^\circ$  povezan s  $\Delta_r H^\circ$  i  $\Delta_r S^\circ$  relacijom:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ. \quad (2.34)$$

Budući da se za mikrokolorimetrijske eksperimente koriste razrijeđene otopine može se pretpostaviti da su određene koncentracijske konstante stabilnosti približno jednake standardnim. Titracijskim mikrokolorimetrima moguće je odrediti konstante ravnoteže reda veličine do  $\approx 10^7$  ako je omjer stehiometrijskih koeficijenata reaktanata jednak 1.

## 2.3. Solvatacija

### 2.3.1. Termodinamičke funkcije solvatacije

Solvatacija je proces privlačenja i asocijacije molekula otapala sa molekulama ili ionima otopljene vrste.<sup>21</sup> Ovaj proces dovodi do stabilizacije otopljene tvari u otapalu, te se u slučaju liganda L može prikazati jednačinom:



Standardne termodinamičke funkcije otapanja koje opisuju gornji proces se označavaju s  $\Delta_{sol}X^{\circ}$  ( $X = G, H, S$ ).

Standardna Gibbsova energija otapanja jednaka je:

$$\Delta_{sol}G^{\circ} = -RT \ln K_s^{\circ} = -RT \ln \left( \frac{\gamma(L)s(L)}{c^{\circ}} \right) \approx -RT \ln \left( \frac{s(L)}{c^{\circ}} \right) \quad (2.36)$$

pri čemu  $K_s^{\circ}$  označava standardnu konstantu otapanja, a  $s(L)$  označava topljivost spoja L u navedenom otapalu. U obzir je uzeto da je aktivitet krutine liganda jednak jedan jer se radi o čistoj tvari. Također je iz već napomenutih razloga iskorištena aproksimacija:  $\gamma(L) \approx 1$ . Eksperimentalno određivanje topljivosti spoja, a samim time i standardne Gibbsove energije otapanja je moguće provesti gravimetrijski i spektrofotometrijski<sup>12</sup>. Prije određivanja topljivosti potrebno je provjeriti dolazi li do nastanka solvata; u slučaju da nastaju solvati ne može se odrediti  $\Delta_{sol}G^{\circ}$  početne krutine.<sup>3</sup> Standardna entalpija otapanja uglavnom se određuje kalorimetrijski ukoliko je otapanje dovoljno brzo.<sup>22</sup>

Termodinamičke funkcije otapanja mogu se odrediti i iz temperaturne ovisnosti topljivosti, odnosno konstante otapanja. Jednačina koja opisuje takvu ovisnost naziva se van't Hoffova jednačina:

$$\ln K_s^{\circ} = -\frac{\Delta_{sol}H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta_{sol}S^{\circ}}{R}. \quad (2.37)$$

Linearnom regresijskom analizom ovisnosti  $\ln K_s^{\circ}$  o  $1/T$  moguće je odrediti  $\Delta_{sol}H^{\circ}$  i  $\Delta_{sol}S^{\circ}$ . Ova ovisnost je linearna samo kada su parametri  $\Delta_{sol}H^{\circ}$  i  $\Delta_{sol}S^{\circ}$  ne ovisni o temperaturi u promatranom temperaturnom području.

Određivanje termodinamičkih parametara otapanja važno je zbog dobivanja informacija o interakcijama sudionika reakcije i molekula otapala. Na temelju tih podataka mogu se izračunati termodinamičke funkcije transfera.<sup>22</sup>

### 2.3.2. Termodinamičke funkcije transfera<sup>3,16,23</sup>

U idealnim otopinama termodinamičke funkcije solvatacije elektrolita MX, jednake su zbroju termodinamičkih funkcija solvatacije iona  $M^+$  i  $X^-$ . Razlike u  $\Delta_{sol}G^\circ$  za kaliksarenski ligand mogu se izračunati na temelju određenih topljivosti u dva otapala pomoću jednadžbe (2.36). Budući da su otopine elektroneutralne, uz katione su prisutni i protuioni, pa je nemoguće eksperimentalno određivati termodinamičke parametre otapanja elektrolita. Stoga se umjesto termodinamičkih funkcija otapanja elektrolita određuju standardne termodinamičke funkcije transfera  $\Delta_t X^\circ (X = G, H, S)$ . One su definirane za prelazak bilo koje kemijske vrste iz referentnog otapala  $s_1$ , u otapalo  $s_2$ . Pritom je izbor referentnog otapala potpuno proizvoljan, a u većini literature je to voda. Otapanje elektrolita MX može se prikazati reakcijama:



Iz čega slijedi da standardna funkcija transfera odgovara procesu:



i jednaka je:

$$\Delta_t X^\circ(M^+X^-, s_1 \rightarrow s_2) = \Delta_{sol}X^\circ(MX, s_2) - \Delta_{sol}X^\circ(MX, s_1). \quad (2.41)$$

Kada se odrede  $\Delta_t X^\circ(M^+X^-, s_1 \rightarrow s_2)$  potrebno je odrediti iznose za  $M^+$  i  $X^-$ , odnosno  $\Delta_t X^\circ(M^+, s_1 \rightarrow s_2)$  i  $\Delta_t X^\circ(X^-, s_1 \rightarrow s_2)$ . U tu svrhu se koristi tzv. TPA – TPB konvencija, nazvana prema tetrafenilarsonijevom tetrafenilboratu ( $Ph_4AsPh_4B$ ), koji je uveden kao referentni elektrolit. Pretpostavlja se da su standardne funkcije transfera  $TPA^+$  i  $TPB^-$  iz nekog referentnog otapala u sva otapala jednake, tj. da vrijedi:<sup>23</sup>

$$\Delta_t X^l(\text{TPA}^+, s_1 \rightarrow s_2) = \Delta_t X^l(\text{TPB}^-, s_1 \rightarrow s_2) = \frac{1}{2} \Delta_t X^l(\text{TPA}^+ \text{TPB}^-, s_1 \rightarrow s_2). \quad (2.42)$$

Pretpostavka je opravdana činjenicom da su  $\text{TPA}^+$  i  $\text{TPB}^-$  dva velika iona suprotnog naboja s niskom gustoćom naboja pa je utjecaj naboja iona na solvataciju neznatan. Do vrijednosti funkcija transfera iona  $\text{TPA}^+$  i  $\text{TPB}^-$  moguće je doći poznavanjem funkcija transfera za tri elektrolita:  $\text{TPA}^+ \text{X}^-$ ,  $\text{M}^+ \text{TPB}^-$  i  $\text{M}^+ \text{X}^-$  prema sljedećem izrazu:

$$\Delta_t X^l(\text{TPA}^+ \text{TPB}^-, s_1 \rightarrow s_2) = \Delta_t X^l(\text{TPA}^+ \text{X}^-, s_1 \rightarrow s_2) + \Delta_t X^l(\text{M}^+ \text{TPB}^-, s_1 \rightarrow s_2) - \Delta_t X^l(\text{M}^+ \text{X}^-, s_1 \rightarrow s_2). \quad (2.43)$$

Kada je određena vrijednost  $\Delta_t X^l(\text{TPA}^+ \text{TPB}^-, s_1 \rightarrow s_2)$  za transfer između dva otapala jednostavno je i odrediti  $\Delta_t X^l(\text{M}^+, s_1 \rightarrow s_2)$ :

$$\Delta_t X^l(\text{M}^+, s_1 \rightarrow s_2) = \Delta_t X^l(\text{M}^+ \text{X}^-, s_1 \rightarrow s_2) - \Delta_t X^l(\text{X}^-, s_1 \rightarrow s_2) \quad (2.44)$$

odnosno  $\Delta_t X^l(\text{X}^-, s_1 \rightarrow s_2)$ :

$$\Delta_t X^l(\text{X}^-, s_1 \rightarrow s_2) = \Delta_t X^l(\text{TPA}^+ \text{X}^-, s_1 \rightarrow s_2) - \Delta_t X^l(\text{TPA}^+, s_1 \rightarrow s_2). \quad (2.45)$$

Iako se za izračun termodinamičkih parametara ionske solvatacije uobičajeno koristi TPA – TPB konvencija, ona nije jedina koja postoji. Termodinamičke funkcije transfera dobivene na temelju različitih dogovora su u zadovoljavajućem slaganju što potvrđuju i eksperimentalni rezultati.<sup>23</sup>

Poznavanjem termodinamičkih funkcija transfera iona iz vode u druga otapala, moguće je izračunati standardne apsolutne solvatacijske parametre za ione u svim otapalima. Pored toga,  $\Delta_t X^l$  omogućuju i usporedbu utjecaja strukture i svojstava molekula otapala na termodinamiku ionske solvatacije, što je najčešće i glavna svrha njihova određivanja.

Prilikom proučavanja reakcija kompleksiranja,  $\Delta_t X^l$  pokazuju koliko je kompleksiranje povoljnije u jednom otapalu u odnosu na drugo:

$$\Delta_r X^l(s_2) - \Delta_r X^l(s_1) = \Delta_t X^l(\text{ML}^+, s_1 \rightarrow s_2) - \Delta_t X^l(\text{M}^+, s_1 \rightarrow s_2) - \Delta_t X^l(\text{L}, s_1 \rightarrow s_2) \quad (2.46)$$

gdje  $\Delta_r X^l (X = G, H, S)$  označava standardne reakcijske veličine u dva otapala. Gornja jednačba pokazuje kako je razlika kompleksacijskih afiniteta spoja L u dva otapala određena solvatacijom svih sudionika reakcije. Veličina koja pokazuje koliko je proces

solvatacije povoljniji u jednom otapalu u odnosu na neko drugo otapalo jest razlika u standardnim Gibbsovim energijama otapanja. Pri tome pogodnim reakcijskim medijem smatramo ono otapalo u kojem su reaktanti slabo, a produkti izrazito solvatirani.

## 2.4. Molekulska dinamika

Molekulska dinamika je računalna simulacijska metoda za proučavanje gibanja atoma i molekula, te opisivanje realnih makroskopskih sustava na mikroskopskoj razini. Simulacije se odvijaju u zadanom vremenskom intervalu tijekom kojeg dolazi do interakcije čestica, a dinamička evolucija sustava prati se zapisivanjem putanja čestica. Putanje atoma i molekula računaju se numeričkim rješavanjem Newtonovih jednadžbi gibanja. Sile između čestica i njihove potencijalne energije dobivaju se iz međuatomskih potencijala ili korištenjem polja sila generiranih molekulskom mehanikom. Metoda molekulske dinamike originalno je razvijena u sklopu teorijske fizike tokom kasnih 50-tih 20. stoljeća, no danas svoju primjenu nalazi prvenstveno u fizikalnoj kemiji, znanosti o materijalima, te u modeliranju biomolekula.

Da bi se iz molekulske dinamike mogla odrediti termodinamička svojstva makrosustava nužno je da sustav poštuje ergodičnu hipotezu. Ergodična hipoteza omogućuje aproksimaciju da je neka vremenski uprosječena fizikalna veličina  $\langle A \rangle_t$  jednaka uprosječnoj vrijednosti skupa  $\langle \hat{A} \rangle_{skup}$  preko cijelog promatranog sustava:

$$\langle A \rangle_t = \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt \approx \langle \hat{A} \rangle_{skup} = \frac{\iint A e^{-\beta E} dr dp}{\iint e^{-\beta E} dr dp} \quad (2.46)$$

Gdje je  $E$  energija sustava,  $\beta$  Boltzmannov faktor ( $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ),  $r$  radij-vektori položaja ( $r = r_1, \dots, r_N$ ), a  $p$  količina gibanja svih svih  $N$  čestica ( $p = p_1, \dots, p_N$ ). Jednostavnije rečeno, ravnotežne termodinamičke veličine određuju se na velikom broju čestica u konačnom vremenu umjesto na jednoj čestici u vremenskom periodu čije trajanje teži u beskonačnost.

Nedostatak klasične molekularne dinamike nalazi se u aproksimiranju atoma na krute kuglice sa pridruženim parcijalnim nabojima. Elektronska struktura ipak nije u potpunosti zanemarena, nego je uključena u simulaciju implicitno preko polja sila i formalizma danih molekulskom mehanikom. Polja sila se izvode na osnovi kvantnomehaničkih računa ili eksperimentalnih podataka.



### 3. Eksperimentalni dio

#### 3.1. Materijali

U eksperimentalnom dijelu rada korištene su sljedeće krutine:

- spoj **1** i **2**
- litijev perklorat (Aldrich, ACS  $\geq 99,99\%$ ), natrijev perklorat (Sigma-Aldrich, ACS  $\geq 98,0\%$ ), kalijev perklorat (Fluka Chemika, p.a, ACS  $\geq 99,0\%$ ), rubidijev nitrat (Aldrich Chemical Company, ACS  $\geq 99,7\%$ ), cezijev klorid (Sigma-Aldrich, ACS  $\geq 99,9\%$ ) i cezijev nitrat (Sigma Chemical Company, ACS  $\geq 99,5\%$ ).

Spojeve **1** i **2** sintetizirao je mag. chem. Nikola Cindro na zavodu za fizikalnu kemiju Prirodoslovno matematičkog fakulteta u Zagrebu. Za pripravu otopina korištena su sljedeća otapala:

- formamid (Sigma-Aldrich, Spectroscopy Grade,  $\geq 99\%$ )
- *N*-metilformamid (Aldrich Chemical Company,  $\geq 99\%$ ),
- *N,N*-dimetilformamid (Sigma-Aldrich, HPLC,  $\geq 99,9\%$ ),
- dimetilsulfoksid (Fluka, UV - Spectroscopy Grade,  $\geq 99,8\%$ ),
- etanol (Sigma-Aldrich, p.a GC,  $\geq 99,8\%$ ).

### 3.2. Priprava otopina

Otopine su pripravljene otapanjem odvage soli navedenih krutina u određenom otapalu. Odvage su rađene metodom razlike mase na analitičkoj vazi XS205 proizvođača Mettler Toledo. Alikvoti otopina za spektrofotometrijske titracije su bili razrijeđeni na koncentracije potrebne za mjerenje, dok se otopine za kalorimetrijske titracije nisu razrjeđivale.

Prilikom spektrofotometrijskih titracija liganada s  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  i  $\text{Cs}^+$  u *N*-metilformamidu korištene su otopine: litijeva perklorata koncentracije od  $2,51 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $2,00 \text{ mol dm}^{-3}$ , natrijeva perklorata koncentracije od  $5,30 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $0,119 \text{ mol dm}^{-3}$ , kalijeva perklorata koncentracije od  $6,46 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $7,41 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , rubidijevog nitrata koncentracije  $0,1513 \text{ mol dm}^{-3}$  i cesijevog klorida koncentracije  $0,1575 \text{ mol dm}^{-3}$ . Pripravljene su otopine spoja **1** koncentracije  $5,05 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  i spoja **2** koncentracija od  $4,89 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $5,19 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Kalorimetrijske titracije u *N*-metilformamidu provedene su s otopinama litijeva perklorata koncentracije  $2,56 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , natrijeva perklorata koncentracije od  $2,59 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $0,200 \text{ mol dm}^{-3}$ , kalijeva perklorata koncentracije od  $1,34 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ . Koncentracija spoja **1** bila je  $2,72 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , dok je koncentracija spoja **2** iznosila  $1,93 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Spektrofotometrijske titracije u *N,N*-dimetilformamidu izvedene su s otopinama: litijeva perklorata koncentracije od  $1,50 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $0,101 \text{ mol dm}^{-3}$ , natrijeva perklorata koncentracije od  $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $0,200 \text{ mol dm}^{-3}$ , kalijeva perklorata koncentracije od  $6,03 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $9,72 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , rubidijevog nitrata koncentracije od  $1,95 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $2,04 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  i cesijevog nitrata koncentracije od  $1,96 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $2,08 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ . Pripravljene su otopine spoja **1** koncentracija od  $4,95 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  i spoja **2** koncentracija od  $4,79 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $5,19 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Kalorimetrijske titracije u *N,N*-dimetilformamidu izvedene su s otopinama litijeva perklorata koncentracije  $5,05 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , natrijeva perklorata koncentracije od  $5,08 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $0,201 \text{ mol dm}^{-3}$ , kalijeva perklorata koncentracije od  $4,98 \times 10^{-2}$

mol dm<sup>-3</sup>. Koncentracija spoja **1** bila je  $2,06 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>, dok je koncentracija spoja **2** iznosila od  $4,70 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> do  $4,83 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>.

Spektrofotometrijske titracije u etanolu izvedene su s otopinama: litijeva perklorata koncentracije od  $5,03 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> do  $0,101$  mol dm<sup>-3</sup>, natrijeva perklorata koncentracije od  $2,01 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> do  $5,94 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>. Pripravljene su otopine spoja **1** koncentracija od  $5,14 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> i spoja **2** koncentracija od  $5,00 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>.

Kalorimetrijske titracije u etanolu izvedene su s otopinama natrijeva perklorata koncentracije od  $4,92 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> do  $1,59 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>. Koncentracija spoja **1** bila je  $5,20 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>, dok je koncentracija spoja **2** iznosila od  $5,12 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>.

### 3.3. Titracije

#### 3.3.1. Spektrofotometrijske titracije

Spektrofotometrijske titracije provedene su pomoću dvozračnog UV-Vis-NIR spektrofotometra Cary 5, tvrtke Varian. Za titracije je korištena kvarcna kiveta duljine optičkog puta 1 cm (Suprasil QX), u koju je dodavana otopina soli automatskim biretama („PL100“ i „PL1000“, Kartell). Početni volumen otopine spoja **1** i **2** bio je  $2,0 \text{ cm}^{-3}$ , a spektri su snimani u rasponu od 200 do 800 nm s korakom od 1 nm i prosječnim vremenom snimanja apsorpcije od 0,2 s. Temperatura je održavana konstantnom tijekom eksperimenata i iznosila je  $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ . Za obradu dobivenih podataka korišteni su programi Microsoft Excel, OriginPro 7.5 i Hyperquad.

#### 3.3.2. Mikrokalorimetrijske titracije

Kalorimetrijske titracije provedene su pomoću izotermnog titracijskog kalorimetra, VP-ITC, tvrtke Microcal. Eksperimenti su provedeni pri konstantnoj temperaturi od  $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ . U otopinu liganda ( $V_0 = 1,4182 \text{ cm}^3$ ) automatski je dodavana otopina soli pomoću birete od 300  $\mu\text{L}$ . Tijekom titracije praćena je vremenska ovisnost toka topline pomoću programa Origin 7.0 Microcal. Dobivene vrijednosti promjene entalpije korigirane su za entalpiju razrjeđenja titransa, a za kvantitativnu obradu podataka korišten je program Microsoft Excel i OriginPro 7.5.

### 3.4. Određivanje topljivosti

Zasićene otopine spoja **1** i **2** pripremljene su u semimikro-epruветama dodavanjem suviška krutine u otapalo. Dobivene smjese ostavljene su nekoliko dana u termostatiranoj ćeliji radi uravnoteženje sustava. Sve otopine bile su termostatirane na 25 °C. Topljivost je određena spektrofotometrijski pomoću dvozračnog UV-Vis-NIR spektrofotometra Cary 5, tvrtke Varian. Alikvoti otopina su otpipetirani i razrijeđeni otapalom u kvarcnoj kiveti duljine optičkog puta 1 cm (Suprasil QX). Snimljeni su spektri razrijeđenih otopina na 25 °C iz kojih je izračunana topljivost liganda. Molarni apsorpcijski koeficijenti liganda u navedenim otapalima dobiveni su mjerenjem apsorbancija otopina poznatih koncentracija.

### 3.5. Molekulska dinamika

Simulacije su provedene s pomoću programskog paketa GROMACS<sup>24</sup>, verzije 4.6.7. Intramolekulske i nevezne intermolekulske interakcije opisane su pomoću polja sila OPLS-AA (eng. *Optimized paramaters for Liquid Simulations-All Atoms*).<sup>25</sup> Vrijednost parcijalnog naboja atoma ugljika u aromatskom prstenu koji su direktno vezani na CH<sub>2</sub> skupine koje povezuju monomere bila je postavljena na nulu kao što je opisano u literaturi.<sup>26</sup> U svim simulacijama kao početna molekulska struktura liganda **1** korištena je ona iz kristalne strukture kompleksa Na<sup>1+</sup>. Početna molekulska struktura ligandada **2** dobivena je dodatkom odgovarajućih supstituenata na početnu strukturu spoja **1** uz zadržavanje geometrije istovjetnih dijelova. Prije početka svih simulacija provedena je energijska minimizacija sustava radi uklanjanja sterički nepovoljnih interakcija u početnoj konfiguraciji sustava. Nakon minimizacije provedene su simulacije molekulske dinamike u *NpT* uvjetima u trajanju od 25 do 50 ns pri čemu prvih 0,5 ns nisu uzete u obzir u daljnjoj analizi. Kao numerički integrator korišten je Verletov<sup>27</sup> algoritam s vremenskim korakom od 1 fs. Radius u kojem su računane nevezane van der Waalove i Coulombove interakcije kratkog dometa bio je 16 Å. Coulombove interakcije dugog dometa računane su s pomoću Ewaldove metode implementirane u PME (eng. *Particle Mesh Ewald*) proceduru.<sup>28</sup> Temperatura sustava tijekom simulacije održavana je na 298,15 K pomoću Nose-Hoverov-og<sup>29,30</sup> algoritma, s vremenskom konstantom od 1 ps. Tlak je držan konstantnim s pomoću Martyna-Tuckerman-Tobias-Klein<sup>31</sup> algoritma uz vremensku konstantu od 1 ps.

Molekulske strukture dobivene simulacijama molekulske dinamike prikazane su uz pomoć programa VMD.<sup>32</sup>

## 4. Rezultati

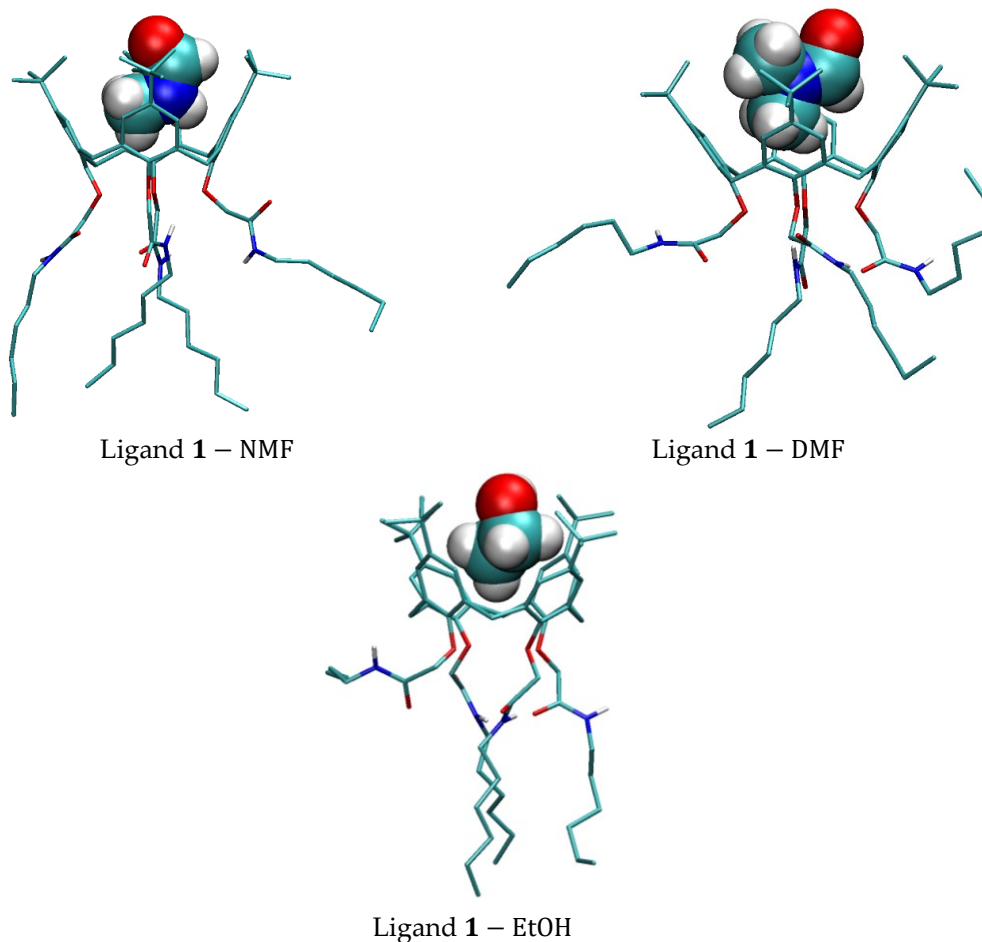
### 4.1. Strukture kaliksarenskih liganada u otopini

#### 4.1.1. Ligand 1

Uvid u molekulsku strukturu proučavanog kaliksarenskog derivata **1** dobiven je pomoću računalnih simulacija molekulske dinamike u kojima su korištene eksplicitne molekule otapala. Geometrija „košare“ kaliksarenskih liganda mijenja se uslijed inkluzije molekule otapala, te prelazi iz oblika spljoštenog stošca za slobodne ligande u stožac simetrije C<sub>4</sub> nakon inkluzije molekula otapala. U svim proučavanim otapalima molekule koje su ušle u kaliksarensku hidrofobnu šupljinu bile su orijentirane na način da se kisik nalazio izvan kaliksarenske „košare“ (slika 4).

**Tablica 1:** Energije interakcija između liganada **1** i molekula otapala, vremenska zastupljenost pojedine vrste dobivene MD simulacijama i prosječan broj intramolekulskih vodikovih veza pri 25 °C i  $t_{sim} = 50$  ns.

	NMF		DMF		EtOH	
	<b>1</b>	<b>1</b> – NMF	<b>1</b>	<b>1</b> – DMF	<b>1</b>	<b>1</b> – EtOH
$E(\mathbf{1} - X) / \text{kJ mol}^{-1}$	-700	-808	-656	-726	-564	-630
$t_{ukupno} / \text{ns}$	50		50		50	
$t/t_{ukupno}$	0,27	0,73	0,27	0,73	0,96	0,04
$N(\text{vodikovih veza})$	2,36	1,62	2,33	1,23	2,26	1,72
$N(X_{inkl})$	–	3	–	3	–	1



**Slika 4:** Struktura adukta **1** – X (X = molekula otapala) u promatranim organskim otapalima pri 25 °C. Vodikovi atomi vezani na ugljikove atome izostavljeni su radi jasnoće prikaza.

Do inkluzije molekule otapala u hidrofobnu kaliksarensku šupljinu dolazi u svim promatranim otapalima (tablica 1). U *N*-metilformamidu i *N,N*-dimetilformamidu za vrijeme trajanja simulacije u kaliksarenskoj šupljini dolazi do izmjene 3 molekule otapala, a također je u ta dva otapala adukt s molekulom otapala dominantna forma liganada **1**. U etanolu, za vrijeme trajanja simulacije, u kaliksarenskoj šupljini dolazi do inkluzije samo jedne molekule otapala, te je stoga vremenska zastupljenost te konformacije iznimno kratka. Usporedbom energija interakcije između liganada **1** i molekula otapala za slobodni ligand i pripadajući adukt, može se uočiti činjenica da je inkluzija molekule otapala u sva tri otapala energijski povoljna, te da su interakcije najpovoljnije u *N*-metilformamidu u odnosu na ostala proučavana otapala.

Rezultati MD simulacije ukazuju na to da među supstituentima na donjem obodu liganada **1** dolazi do stvaranja mreže intramolekulskih vodikovih veza  $\text{NH} \cdots \text{O} = \text{C}$ . Kriterij



koji je korišten da bi se interakcija smatrala vodikovom vezom bio je da je kut N – H – O između  $100^\circ$  i  $180^\circ$ , te da je udaljenost između atoma amidnog vodika i karbonilnog kisikovog atoma manja od 3 Å. Inkluzija molekule otapala u kaliksarensku šupljinu dovodi do prijelaza kaliksarena u strukturu pravilnog stošca, što za posljedicu ima teže stvaranje vodikovih veza.

#### 4.1.2. Ligand 2

Ligand **2** je asimetrično supstituirani tercijarni amidni derivat kaliks[4]arena u kojem je moguća rotacijska izomerija s obzirom na položaj metilne i heksilne skupine u odnosu na amidni kisik. Rotameri spoja **2** ne moraju nužno imati ista kemijska svojstva. Stoga su simulacijama molekulske dinamike proučene dvije konformacije, ona u kojoj su svi heksilni lanci u *cis* položaju u odnosu na karbonilni kisik (**Z-3** konformacija) i ona u kojoj su svi heksilni lanci u *trans* položaju u odnosu na karbonilnu skupinu (**E-3** konformacija). Rezultati prikazani u tablici 2 upućuju da je interakcija liganda **Z-2** s molekulama otapala nešto povoljnija u odnosu na ligand **E-2** što se može, barem djelomično objasniti time da se kod rotamera **Z-2** metilna skupina nalazi na strani suprotnoj od karbonilnog kisika, a samim time je i više izložena molekulama otapala u odnosu na rotamer **E-2**. Za vrijeme trajanja simulacije nije primijećena inkluzija molekule otapala u kaliksarensku šupljinu.

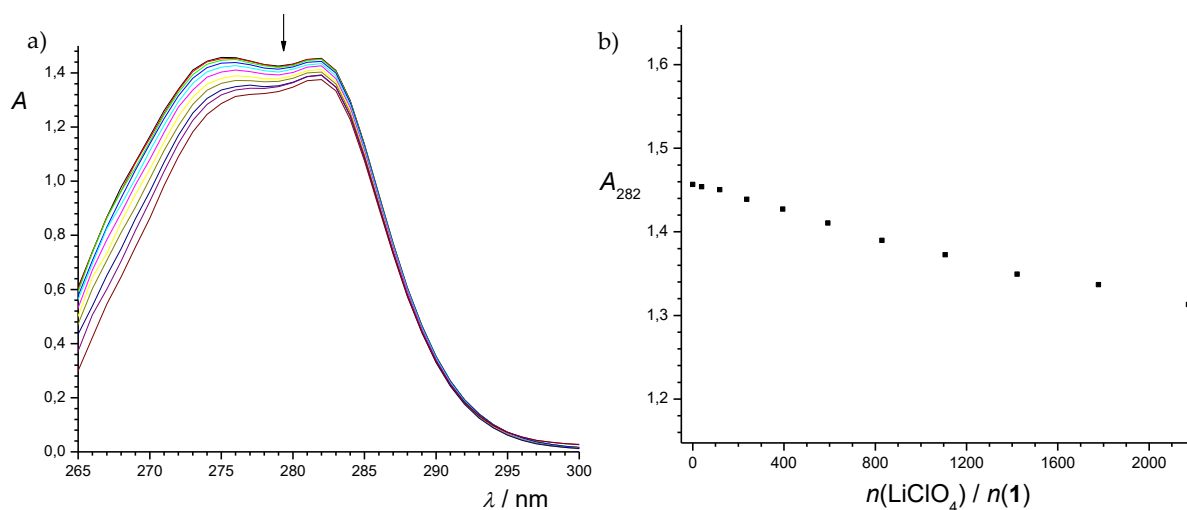
**Tablica 2:** Energije interakcija između liganada **2** i molekula otapala pri  $25^\circ\text{C}$  i  $t_{\text{sim}} = 50\text{ ns}$ .

	NMF		DMF		EtOH	
	<i>E-2</i>	<i>Z-2</i>	<i>E-2</i>	<i>Z-2</i>	<i>E-2</i>	<i>Z-2</i>
$E(\mathbf{1-X}) / \text{kJ mol}^{-1}$	-699	-727	-641	-665	-531	-551
$N(\text{vodikovih veza})$	–	–	–	–	–	–
$N(X_{\text{inkl}})$	–	–	–	–	–	–

## 4.2. Vežanje kationa alkalijskih metala u *N*-metilformamidu

### 4.2.1. Kompleksi liganda **1** u *N*-metilformamidu

Kompleksiranje spoja **1** s  $\text{Li}^+$  u *N*-metilformamidu istraženo je UV-Vis spektrometrijom (slika 5). Budući da je vežanje iona  $\text{Li}^+$  s kaliksarenom **1** u ovom otapalu slabo, titracija je provedena do visokog množinskog omjera soli i liganda. Iz titracije je uočljivo da dolazi do smanjenja intenziteta spektra pri visokim množinskim omjerima što se može pripisati nastanku kompleksa  $\text{Li1}^+$ .



**Slika 5:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **1** ( $c = 5,05 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s litijevim perkloratom ( $c = 2,00 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N*-metilformamidu. b) Ovisnost apsorbancije o množinskom omjeru  $n(\text{LiClO}_4)/n(\mathbf{1})$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti.

Iako je uočena promjena u vrijednostima apsorbancije koja se može pripisati nastanku kompleksa  $\text{Li1}^+$ , konstanta stabilnosti navedenog kompleksa je preniska da bi se mogla pouzdano odrediti pomoću UV-Vis spektrometrijske titracije. Prilikom obrade titracijskih podataka trebalo bi uzeti u obzir i moguću ionsku asocijaciju litijevih i perkloratnih iona pri visokim koncentracijama soli, što predstavlja kompetitivan proces reakciji kompleksiranja.

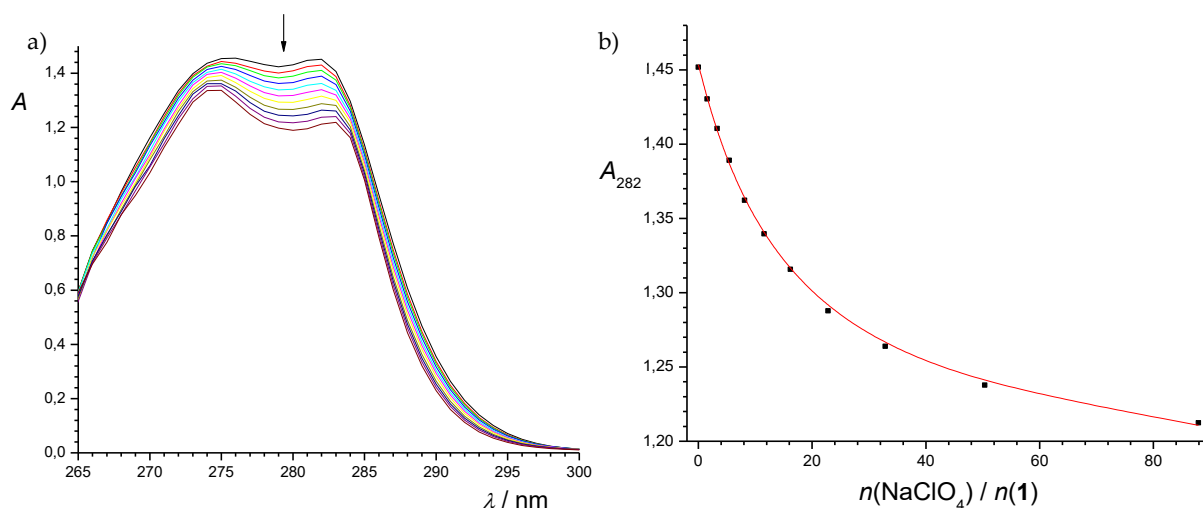
Stabilnost kompleksa  $\text{Na1}^+$  u *N*-metilformamidu istražena je spektrofotometrijskim titracijama (slika 6), te pomoću mikrokolorimetrijskih mjerenja (slika 7). Termodinamičke veličine reakcije kompleksiranja dobivene obradom titracijskih podataka dane su u tablicama 3 i 4.

**Tablica 3:** Rezultati spektrofotometrijskih titracija spoja **1** s natrijevim perkloratom u *N*-metilformamidu pri  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ .

Titracija	$\lg K^l(\text{Na1}^+)$
1	2,02
2	2,01
3	2,05
$\bar{X} \pm \text{SE}$	$2,03 \pm 0,02$

$\bar{X}$  = aritmetička sredina

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )



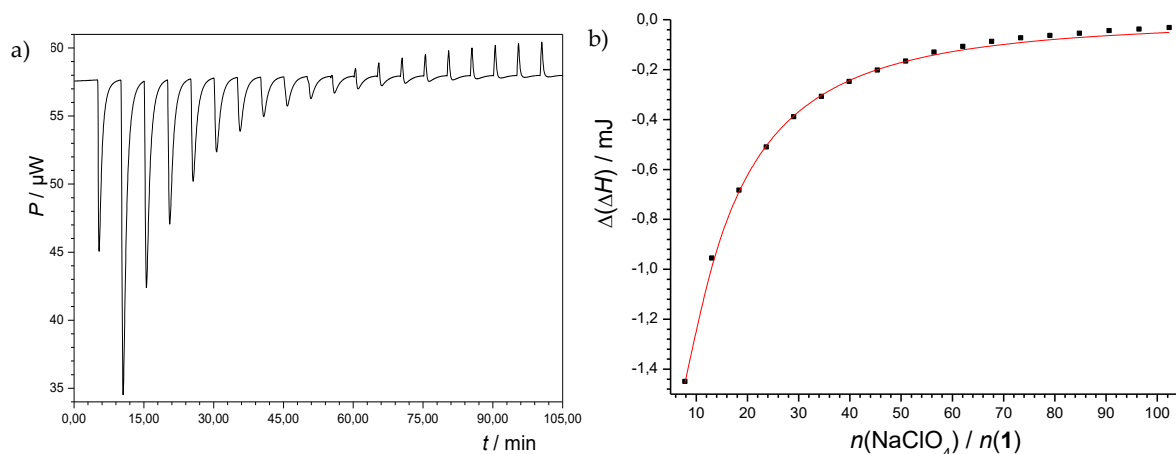
**Slika 6:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **1** ( $c = 5,05 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s natrijevim perkloratom ( $c = 0,119 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N*-metilformamidu. b) Ovisnost apsorbancije o množinskom omjeru  $n(\text{NaClO}_4)/n(\mathbf{1})$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti.

**Tablica 4:** Rezultati kalorimetrijskih titracija spoja **1** s natrijevim perkloratom u *N*-metilformamidu pri  $\vartheta = 25 ^\circ\text{C}$ .

Titracija	$\lg K^l(\text{Na1}^+)$	$\Delta_r G^l / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r H^l / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r S^l / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
1	2,342	-13,37	-21,19	-26
2	2,324	-13,26	-21,90	-29
3	2,356	-13,45	-20,73	-24
$\bar{X} \pm \text{SE}$	$2,341 \pm 0,009$	$-13,36 \pm 0,05$	$-21,3 \pm 0,3$	$-26 \pm 1$

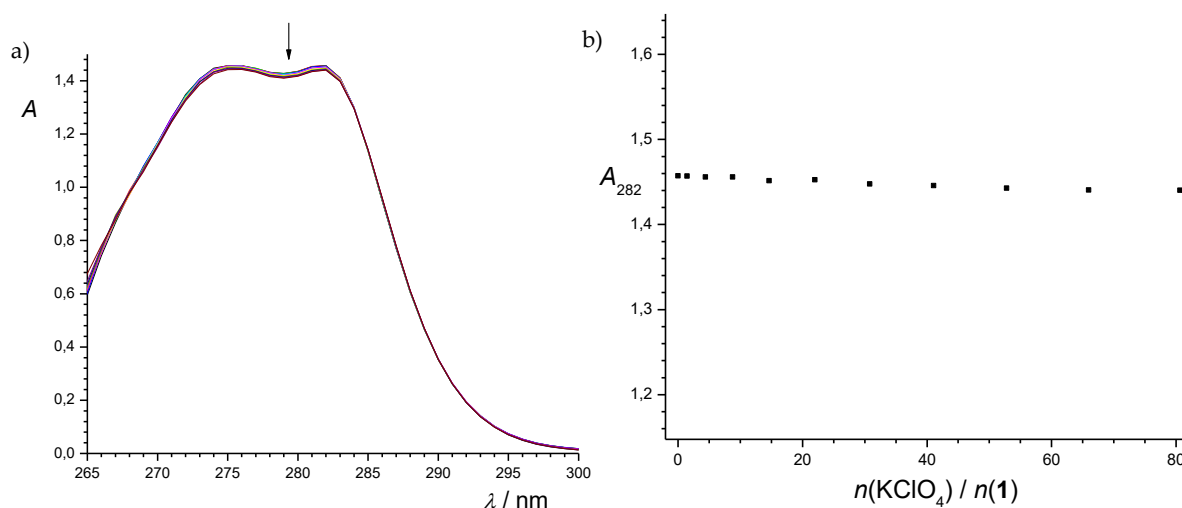
$\bar{X}$  = aritmetička sredina

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )

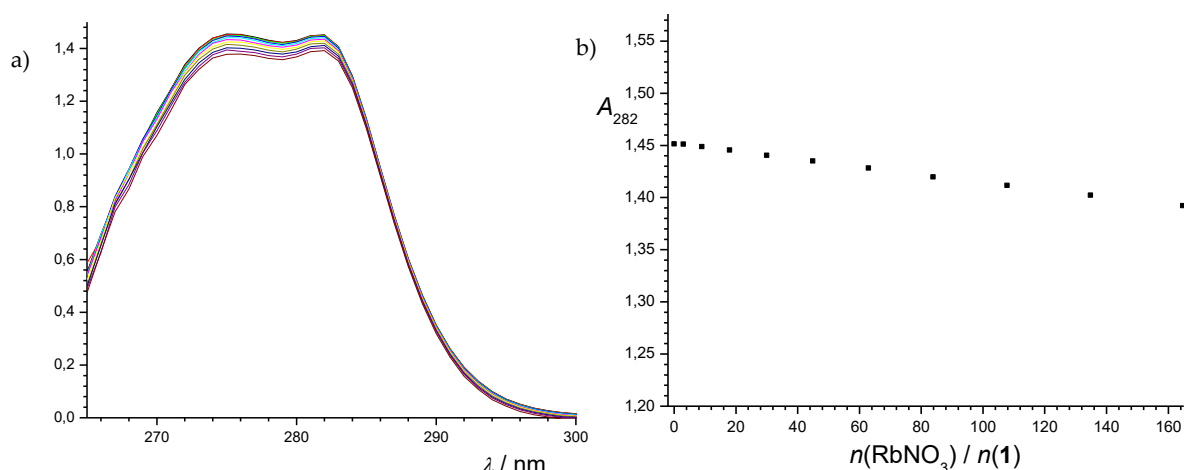


**Slika 7:** a) Mikrokolorimetrijska titracija spoja **1** ( $c = 2,72 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 1,4182 \text{ cm}^3$ ) s natrijevim perkloratom ( $c = 0,200 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N*-metilformamidu pri  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ . b) Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o množinskom omjeru  $n(\text{NaClO}_4)/n(\mathbf{1})$ . ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Spoj **1** u *N*-metilformamidu također kompleksira ione  $\text{K}^+$  i  $\text{Rb}^+$ , što je utvrđeno UV-Vis spektrometrijskim istraživanjima. Titracije kaliksarena s kalijevim perkloratom (slika 8), odnosno rubidijevim nitratom (slika 9) pokazuju da se apsorbancija smanjuje kao posljedica kompleksiranja. Rubidijev nitrat apsorbira u cijelom području valnih duljina u kojem apsorbira ligand, te su stoga prilikom obrade titracijskih podataka apsorbancije, osim za razrjeđenje, korigirane i za apsorbanciju nitratne skupine. Afinitet kaliksarena prema ionima  $\text{K}^+$ , odnosno  $\text{Rb}^+$  suviše je nizak za spektrofotometrijsko određivanje termodinamičkih kompleksacijskih parametara pri primijenjenim eksperimentalnim uvjetima. Spoj **1** u *N*-metilformamidu bitno slabije kompleksira katione  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{Rb}^+$  nego  $\text{Na}^+$  kation.

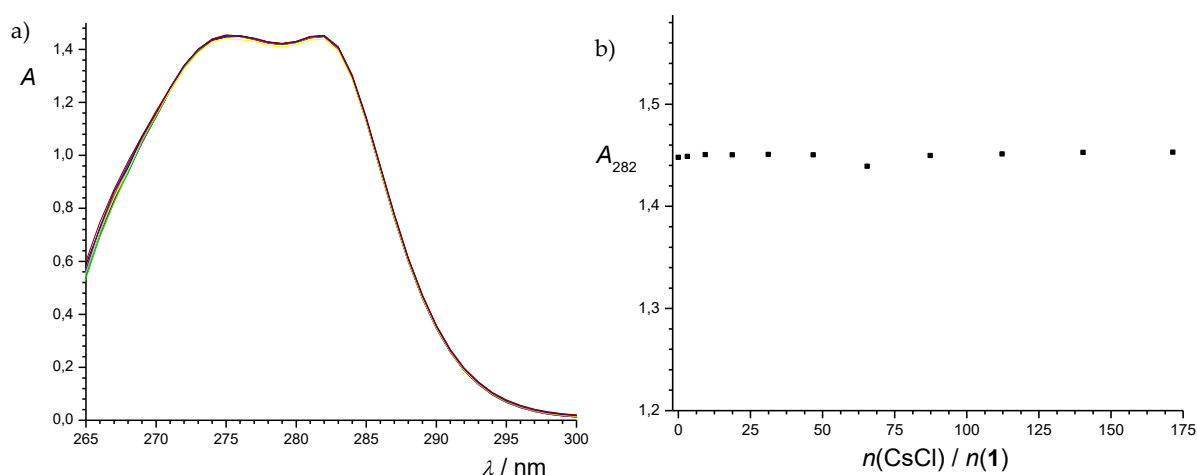


**Slika 8:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **1** ( $c = 5,05 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s kalijevim perkloratom ( $c = 7,41 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N*-metilformamidu. b) Ovisnost apsorbancije o množinskom omjeru  $n(\text{KClO}_4)/n(\mathbf{1})$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti.



**Slika 9:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **1** ( $c = 5,05 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s rubidijevim nitratom ( $c = 0,1513 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N*-metilformamidu. b) Ovisnost apsorbancije o množinskom omjeru  $n(\text{RbNO}_3)/n(\mathbf{1})$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje i za apsorpciju nitratne skupine.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti.

UV-Vis spektrometrijska istraživanja kompleksiranja Cs<sup>+</sup> i spoja **1** pokazuju da je apsorbancija tijekom titracije konstantna (slika 10). Stoga se može zaključiti da pri primijenjenim eksperimentalnim uvjetima ne nastaje kompleks Cs<sup>1+</sup> u *N*-metilformamidu.



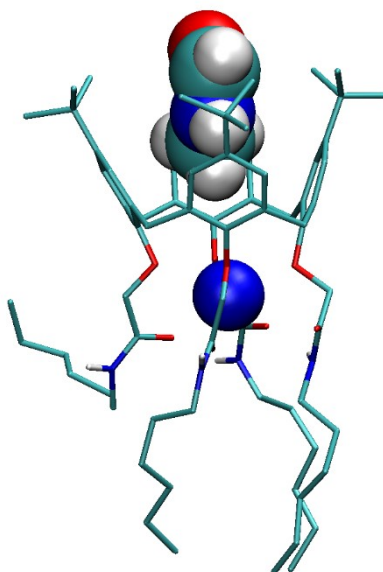
**Slika 10:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **1** ( $c = 5,05 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s cezijevim kloridom ( $c = 0,1575 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N*-metilformamidu. b) Ovisnost apsorbancije o množinskom omjeru  $n(\text{CsCl})/n(\mathbf{1})$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti.

Struktura kompleksa Na<sup>1+</sup> u *N*-metilformamidu dobivena MD simulacijom prikazana je na slici 11, dok su rezultati prikazani u tablici 5. Natrijev ion smješta se između eterskih i karbonilnih atoma kisika na donjem dijelu liganda gdje ga u prosjeku koordiniraju 3 karboksilne skupine. Ulaskom Na<sup>+</sup> iona dolazi do gotovo potpunog nestanka vodikovih veza koje su uočene kod slobodnog liganda **1**. Isto kao i kod liganda **1** i kod kompleksa Na<sup>1+</sup>

dolazi do inkluzije molekule otapala u hidrofobnu kaliksarensku šupljinu. Ovdje je taj oblik puno dominantniji te je postojan skoro pa tokom cijelog vremena simulacije. Inkluzija molekule otapala dovodi do povoljnijih energija interakcije 1–MF, no nema značajan utjecaj na druge energije, kao niti na vodikove veze.

**Tablica 5:** Energije interakcija između liganada **1**,  $\text{Na}^+$  i *N*-metilformamida, vremenska zastupljenost pojedine vrste, broj koordiniranih karbonilnih skupina na metalni kation i prosječan broj intramolekulskih vodikovih veza dobivenih MD simulacijom u *N*-metilformamidu pri 25 °C i  $t_{\text{sim}} = 50 \text{ ns}$ .

	$\text{Na1}^+$	$\text{Na1}^+ - \text{NMF}$
$E(\mathbf{1} - \text{NMF}) / \text{kJ mol}^{-1}$	–786	–843
$E(\mathbf{1} - \text{Na}^+) / \text{kJ mol}^{-1}$	–419	–422
$E(\text{Na}^+ - \text{NMF}) / \text{kJ mol}^{-1}$	0	3
$t/t_{\text{ukupno}}$	0,02	0,98
$N(\text{kordiniranih karbonila})$	3,13	3,39
$N(\text{vodikovih veza})$	0,03	0,23
$N(\text{NMF}_{\text{inkl}})$	–	9



**Slika 11:** Struktura adukta  $\text{Na1}^+ - \text{NMF}$  u *N*-metilformamidu pri 25 °C. Vodikovi atomi vezani na ugljikove atome izostavljeni su radi jasnoće prikaza.

#### 4.2.2. Kompleksi liganda **2** u *N*-metilformamidu

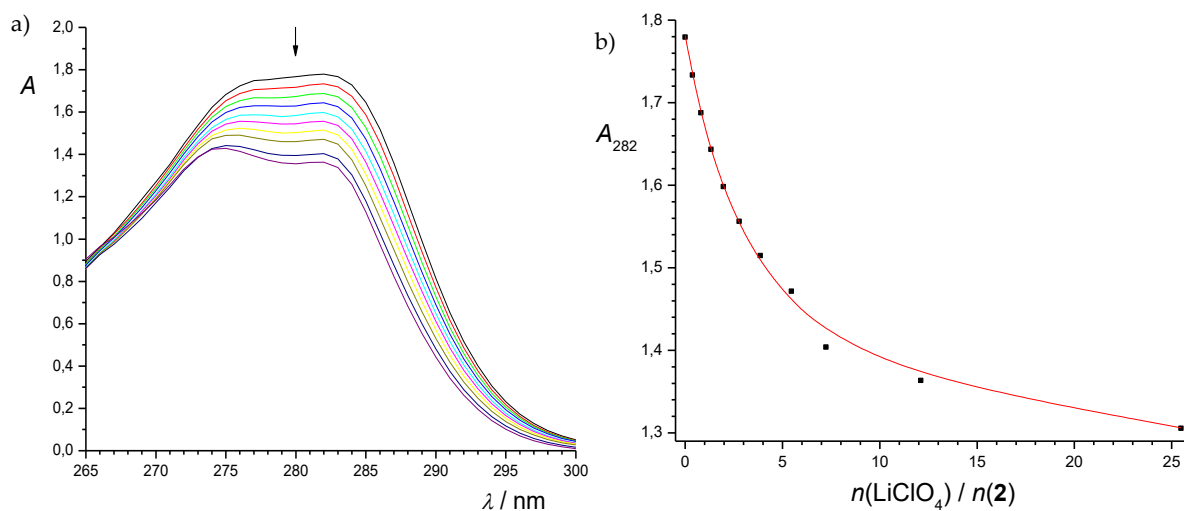
Afinitet prema alkalijskim kationima u *N*-metilformamidu puno je veći u slučaju spoja **2** u odnosu na spoj **1**. Konstanta stabilnosti kompleksa  $\text{Li2}^+$  u *N*-metilformamidu određena je spektrofotometrijskom titracijom (slika 12), dok su termodinamički parametri određeni kalorimetrijskom titracijom (slika 13). Rezultati obrada titracija dani su u tablicama 6 i 7.

**Tablica 6:** Rezultati spektrofotometrijskih titracija spoja **2** s litijevim perkloratom u *N*-metilformamidu pri  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ .

Titracija	$\lg K^l(\text{Li2}^+)$
1	2,74
2	2,78
3	2,81
$\bar{X} \pm \text{SE}$	$2,77 \pm 0,03$

$\bar{X}$  = aritmetička sredina

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )



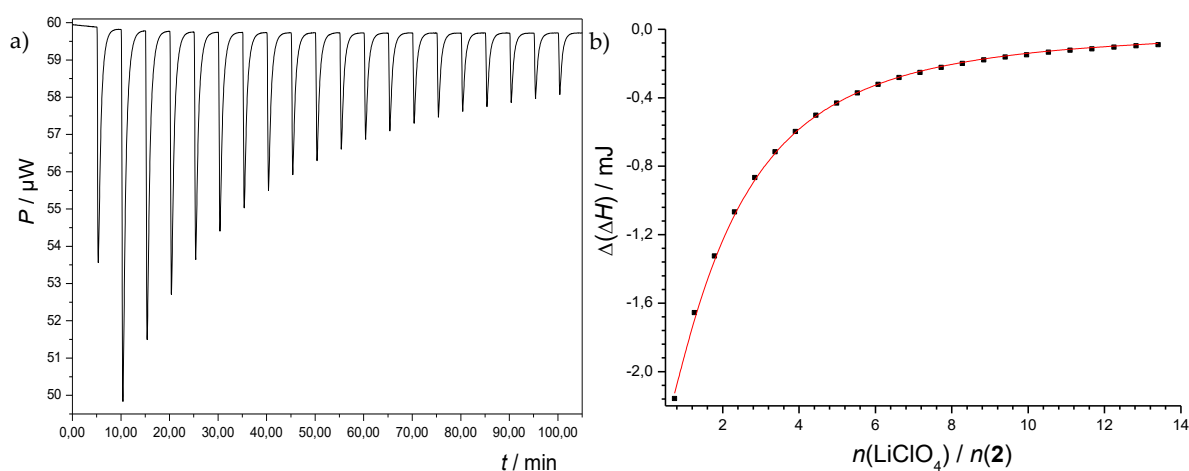
**Slika 12:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **2** ( $c = 4,82 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s litijevim perkloratom ( $c = 2,51 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N*-metilformamidu. b) Ovisnost apsorbancije o množinskom omjeru  $n(\text{LiClO}_4)/n(\mathbf{2})$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

**Tablica 7:** Rezultati kalorimetrijskih titracija spoja **2** s litijevim perkloratom u *N*-metilformamidu pri  $\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Titracija	$\lg K^{\dagger}(\text{Li2}^{+})$	$\Delta_r G^{\dagger} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r H^{\dagger} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r S^{\dagger} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
1	2,835	-16,18	-19,65	-11,65
2	2,850	-16,27	-19,92	-12,25
3	2,851	-16,27	-19,79	-11,81
$\bar{X} \pm \text{SE}$	$2,845 \pm 0,005$	$-16,24 \pm 0,02$	$-19,79 \pm 0,07$	$-11,9 \pm 0,1$

$\bar{X}$  = aritmetička sredina

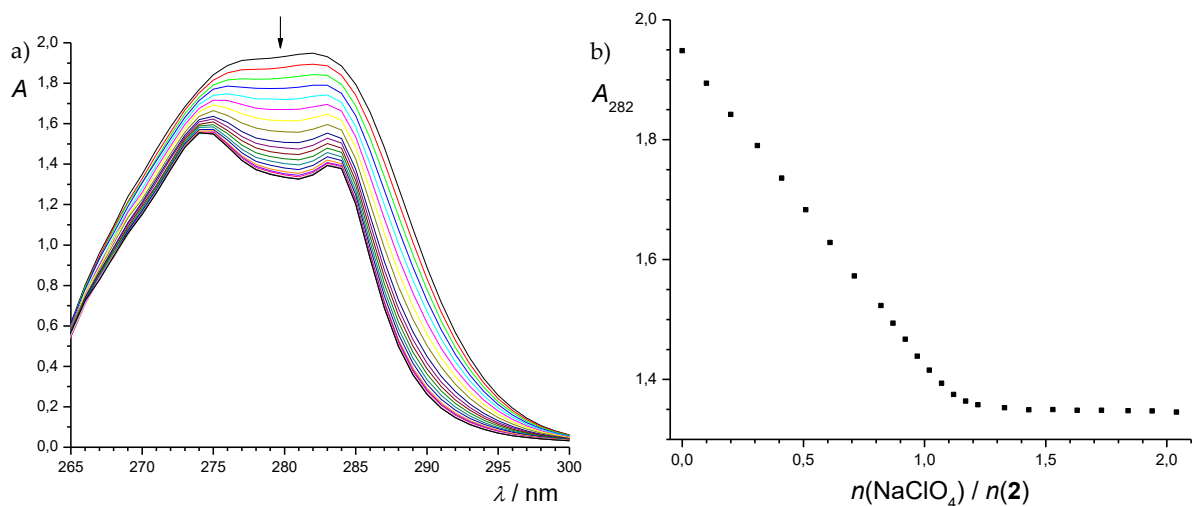
SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )



**Slika 13:** a) Mikrokalorimetrijska titracija spoja **2** ( $c = 1,93 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 1,4182 \text{ cm}^3$ ) s litijevim perkloratom ( $c = 2,56 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N*-metilformamidu pri  $\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . b) Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o množinskom omjeru  $n(\text{LiClO}_4)/n(\mathbf{2})$ . ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

U slučaju kompleksa  $\text{Na2}^{+}$  konstanta stabilnosti u *N*-metilformamidu je prevelika za određivanje spektrofotometrijskom titracijom. Iz dobivenih podataka vidljivo je da nema promjene u korigiranim vrijednostima apsorbancije nakon vrijednosti množinskog omjera reaktanata od  $\approx 1$  (slika 14). Termodinamički parametri za reakciju nastanka kompleksa  $\text{Na2}^{+}$  u *N*-metilformamidu uspješno su određeni kalorimetrijskom titracijom (slika 15), a rezultati dobiveni obradom podataka dani su u tablici 8.





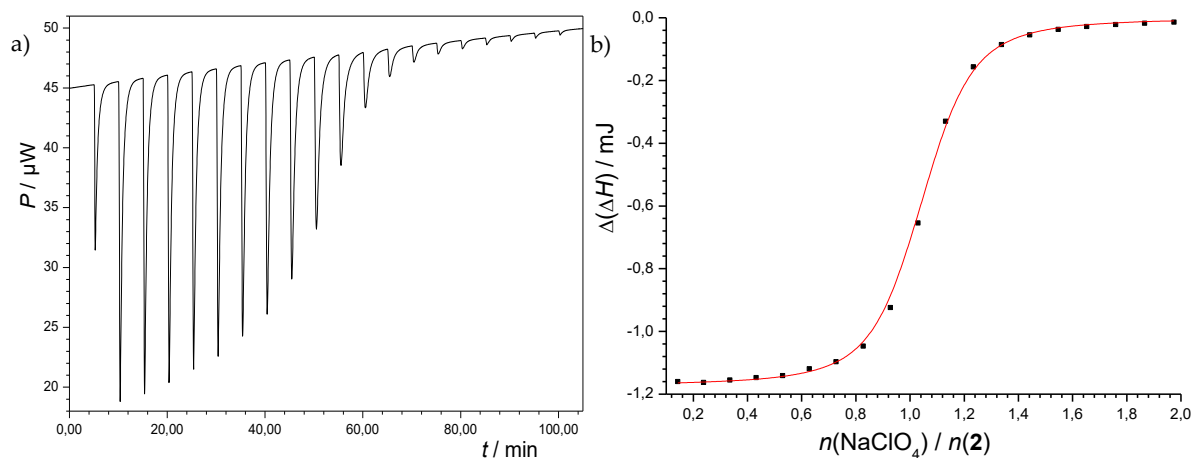
**Slika 14:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **2** ( $c = 5,19 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s natrijevim perkloratom ( $c = 5,30 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N*-metilformamidu. b) Ovisnost apsorbancije o množinskom omjeru  $n(\text{NaClO}_4)/n(\mathbf{2})$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti

**Tablica 8:** Rezultati kalorimetrijskih titracija spoja **2** s natrijevim perkloratom u *N*-metilformamidu pri  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ .

Titracija	$\lg K^{\text{I}}(\text{Na}\mathbf{2}^+)$	$\Delta_r G^{\text{I}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r H^{\text{I}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r S^{\text{I}} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
1	5,89	−33,6	−45,3	−39
2	5,95	−34,0	−44,5	−35
3	5,94	−33,9	−44,9	−37
$\bar{X} \pm \text{SE}$	$5,93 \pm 0,02$	$-33,8 \pm 0,1$	$-44,9 \pm 0,2$	$-37 \pm 2$

$\bar{X}$  = aritmetička sredina

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )



**Slika 15:** a) Mikrokolorimetrijska titracija spoja **2** ( $c = 1,93 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 1,4182 \text{ cm}^3$ ) s natrijevim perkloratom ( $c = 2,54 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N*-metilformamidu pri  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ . b) Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o množinskom omjeru  $n(\text{NaClO}_4)/n(\mathbf{2})$ . ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

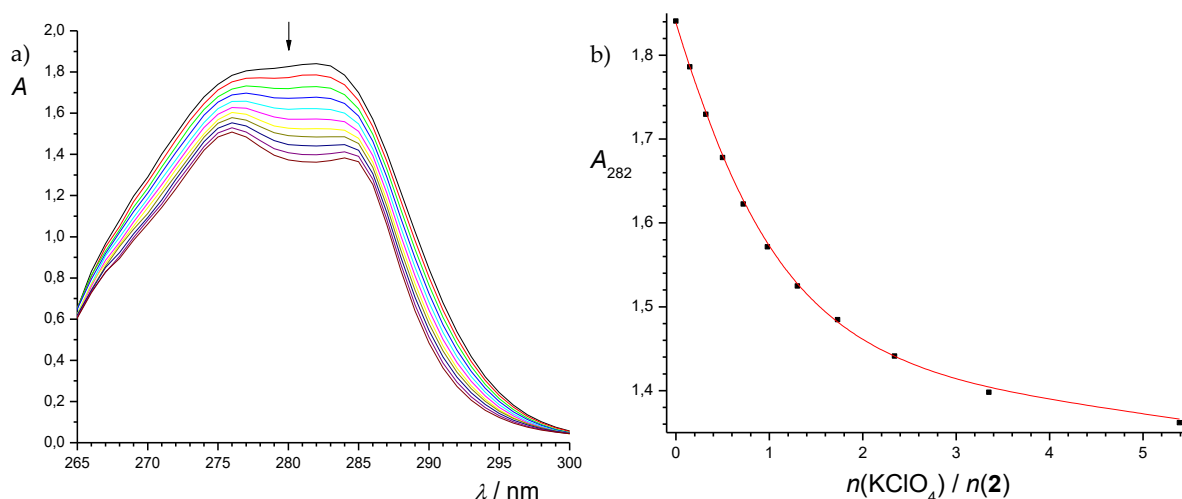
Stabilnost kompleksa  $K2^+$  u *N*-metilformamidu istražena je spektrofotometrijski (slika 16) te mikrokalorimetrijski (slika 17). Termodinamičke veličine reakcije kompleksiranja dobivene obradom titracijskih podataka dane su u tablicama 9 i 10.

**Tablica 9:** Rezultati spektrofotometrijskih titracija spoja **2** s kalijevim perkloratom u *N*-metilformamidu pri  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ .

Titracija	$\lg K^l(K2^+)$
1	3,63
2	3,58
3	3,50
$\bar{X} \pm \text{SE}$	$3,57 \pm 0,06$

$\bar{X}$  = aritmetička sredina

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )



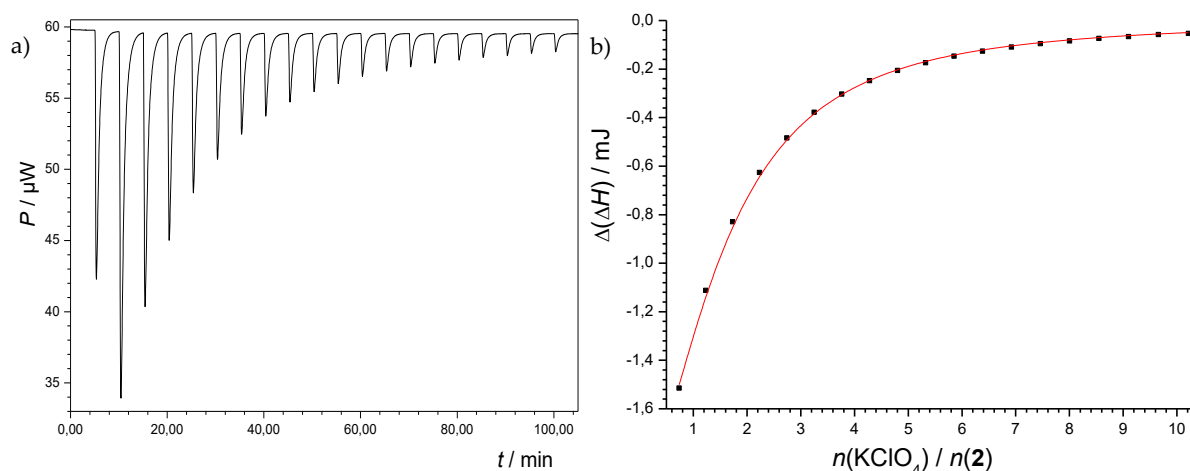
**Slika 16:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **2** ( $c = 4,89 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s kalijevim perkloratom ( $c = 6,46 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N*-metilformamidu. b) Ovisnost apsorbancije o množinskom omjeru  $n(KClO_4)/n(2)$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

**Tablica 10:** Rezultati kalorimetrijskih titracija spoja **2** s kalijevim perkloratom u *N*-metilformamidu pri  $\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Titracija	$\lg K^{\dagger} (\text{K2}^+)$	$\Delta_r G^{\dagger} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r H^{\dagger} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r S^{\dagger} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
1	3,617	-20,64	-32,8	-41
2	3,607	-20,59	-30,7	-34
3	3,605	-20,58	-30,7	-34
$\bar{X} \pm \text{SE}$	$3,609 \pm 0,003$	$-20,60 \pm 0,02$	$-31,4 \pm 0,7$	$-36 \pm 2$

$\bar{X}$  = aritmetička sredina

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )



**Slika 17:** a) Mikrokalorimetrijska titracija spoja **2** ( $c = 1,93 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 1,4182 \text{ cm}^3$ ) s kalijevim perkloratom ( $c = 1,34 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N*-metilformamidu pri  $\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . b) Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o množinskom omjeru  $n(\text{KClO}_4)/n(\mathbf{2})$ . ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Konstanta stabilnosti kompleksa  $\text{Rb2}^+$  je određena spektrofotometrijskom titracijom (slika 18), te su rezultati obrade titracije prikazani u tablici 11.

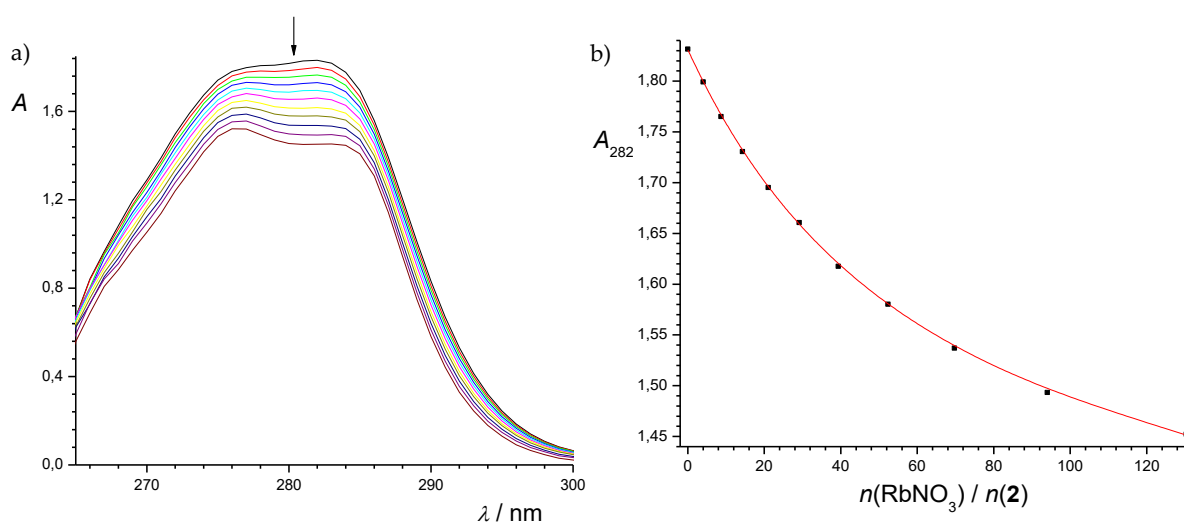
Nitratna skupina u Rubidijevom nitratu apsorbira unutar područja valnih duljina u kojima apsorbira i spoj **2**. Stoga su prikazani rezultati korigirani za apsorpciju nitratnog iona. Termodinamičke veličine kompleksiranja nije bilo moguće odrediti pomoću kalorimetrijskih titracija budući da su izmjerene vrijednosti toplina bile na granici osjetljivosti instrumenta.

**Tablica 11:** Rezultati spektrofotometrijskih titracija spoja **2** s rubidijevim nitratom u *N*-metilformamidu pri  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ .

Titracija	$\lg K^l(\text{Rb2}^+)$
1	1,28
2	1,22
3	1,40
$\bar{X} \pm \text{SE}$	$1,30 \pm 0,09$

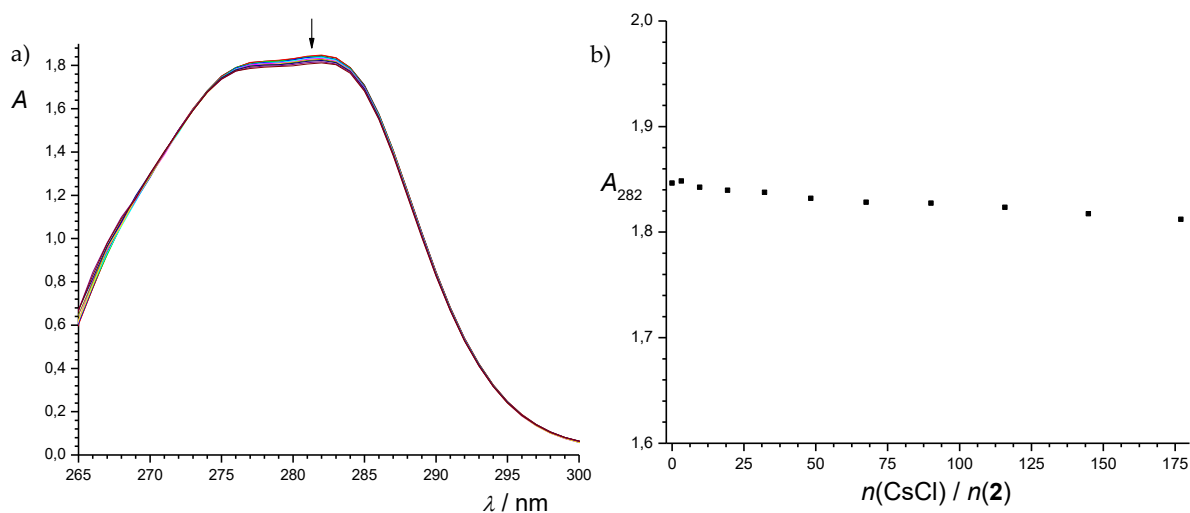
$\bar{X}$  = aritmetička sredina

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )



**Slika 18:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **2** ( $c = 4,92 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s rubidijevim nitratom ( $c = 0,113 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N*-metilformamidu. b) Ovisnost apsorbancije o množinskom omjeru  $n(\text{RbNO}_3)/n(\mathbf{2})$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje i apsorpciju nitratne skupine.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Spoj **2** u *N*-metilformamidu kompleksira i  $\text{Cs}^+$  kation, što je utvrđeno UV-Vis spektrometrijskim istraživanjima (slika 19). Afinitet Spoj **2** prema  $\text{Cs}^+$  suviše je nizak, tako da spektrofotometrijski nije bilo moguće odrediti konstantu stabilnosti kompleksa pri primijenjenim eksperimentalnim uvjetima.



**Slika 19:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **2** ( $c = 4,89 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s kalijevim kloridom ( $c = 0,1575 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N*-metilformamidu. b) Ovisnost apsorbancije o množinskom omjeru  $n(\text{KCl})/n(\mathbf{2})$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Provedene su i simulacije molekulske dinamike kompleksa rotamera *E*-**2** i *Z*-**2** i kationa alkalijskih metala u *N*-metilformamidu (slika 20, 21, 22 i 23). Dobiveni rezultati su prikazani u tablicama 12, 13, 14, 15. U svim kompleksima navedenih rotamera dolazi do inkluzije molekule otapala u hidrofobnu kaliksarensku šupljinu te je takav oblik zastupljen tokom cijelog vremena simulacije. Iznimka je  $\text{Rb}\mathbf{2}^+ - \text{MF}$  koji je zastupljen 80% vremena. U svim slučajevima inkluzija molekule otapala dovodi do povoljnijih energija interakcije između liganda i otapala, dok nema značajan utjecaj na ostale interakcije. Dobiveni podatci ukazuju da kompleksi rotamera *E*-**2** ostvaruju povoljniju interakcije s molekulama otapala nego što je to slučaj s odgovarajućim kompleksima rotamera *Z*-**2**.

**Tablica 12:** Energije interakcija između liganada **2**,  $\text{Li}^+$  i *N*-metilformamida, vremenska zastupljenost pojedine vrste, broj koordiniranih karbonilnih skupina na metalni kation i prosječan broj intramolekulskih vodikovih veza dobivenih MD simulacijom u *N*-metilformamidu pri  $25 ^\circ\text{C}$  i  $t_{\text{sim}} = 50 \text{ ns}$ .

	<i>E</i> - <b>2</b>		<i>Z</i> - <b>2</b>	
	$\text{LiE-}\mathbf{2}^+$	$\text{LiE-}\mathbf{2}^+ - \text{NMF}$	$\text{LiZ-}\mathbf{2}^+$	$\text{LiZ-}\mathbf{2}^+ - \text{NMF}$
$E(\mathbf{2} - \text{NMF}) / \text{kJ mol}^{-1}$	−694	−843	−651	−729
$E(\mathbf{2} - \text{Li}^+) / \text{kJ mol}^{-1}$	−482	−422	−488	−493
$E(\text{Li}^+ - \text{NMF}) / \text{kJ mol}^{-1}$	−17	−11	−17	−13
$t/t_{\text{ukupno}}$	0,02	0,98	0,005	0,995
$N(\text{kordiniranih karbonila})$	2,58	2,40	2,33	2,49
$N(\text{NMF}_{\text{inkl}})$	—	3	—	2

**Tablica 13:** Energije interakcija između liganada **2**, Na<sup>+</sup> i *N*-metilformamida, vremenska zastupljenost pojedine vrste, broj koordiniranih karbonilnih skupina na metalni kation i prosječan broj intramolekulskih vodikovih veza dobivenih MD simulacijom u *N*-metilformamidu pri 25 °C i  $t_{sim} = 50$  ns.

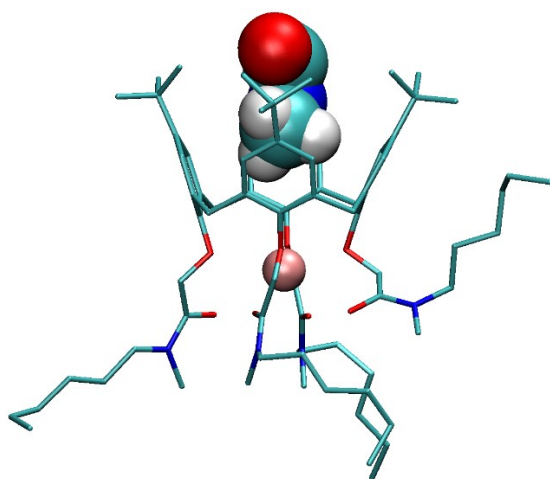
	<i>E-2</i>		<i>Z-2</i>	
	Na <i>E-2</i> <sup>+</sup>	Na <i>E-2</i> <sup>+</sup> – NMF	Na <i>Z-2</i> <sup>+</sup>	Na <i>Z-2</i> <sup>+</sup> – NMF
<i>E</i> ( <b>2</b> – NMF) / kj mol <sup>−1</sup>	−712	−778	−660	−716
<i>E</i> ( <b>2</b> – Na <sup>+</sup> ) / kj mol <sup>−1</sup>	−421	−425	−427	−428
<i>E</i> (Na <sup>+</sup> – NMF) / kj mol <sup>−1</sup>	−7	−3	−13	−8
<i>t</i> / <i>t</i> <sub>ukupno</sub>	0,03	0,97	0,015	0,985
<i>N</i> (kordiniranih karbonila)	3,84	3,89	3,84	3,89
<i>N</i> (NMF <sub>inkl</sub> )	–	9	–	5

**Tablica 14:** Energije interakcija između liganada **2**, K<sup>+</sup> i *N*-metilformamida, vremenska zastupljenost pojedine vrste, broj koordiniranih karbonilnih skupina na metalni kation i prosječan broj intramolekulskih vodikovih veza dobivenih MD simulacijom u *N*-metilformamidu pri 25 °C i  $t_{sim} = 50$  ns.

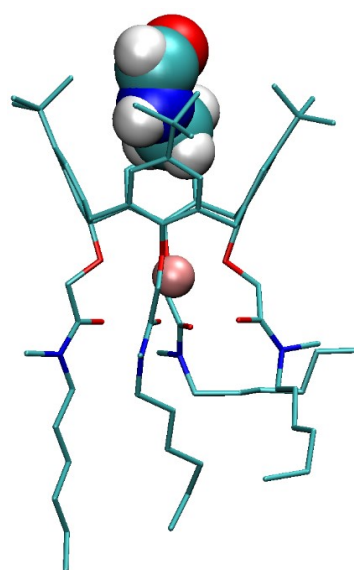
	<i>E-2</i>		<i>Z-2</i>	
	KE- <b>2</b> <sup>+</sup>	KE- <b>2</b> <sup>+</sup> – NMF	KZ- <b>2</b> <sup>+</sup>	KZ- <b>2</b> <sup>+</sup> – NMF
<i>E</i> ( <b>2</b> – NMF) / kj mol <sup>−1</sup>	−719	−783	−656	−726
<i>E</i> ( <b>2</b> – K <sup>+</sup> ) / kj mol <sup>−1</sup>	−329	−329	−329	−327
<i>E</i> (K <sup>+</sup> – NMF) / kj mol <sup>−1</sup>	−5	0	−11	−6
<i>t</i> / <i>t</i> <sub>ukupno</sub>	0,06	0,94	0,05	0,95
<i>N</i> (kordiniranih karbonila)	3,96	3,97	3,97	3,98
<i>N</i> (NMF <sub>inkl</sub> )	–	3	–	6

**Tablica 15:** Energije interakcija između liganada **2**, Rb<sup>+</sup> i *N*-metilformamida, vremenska zastupljenost pojedine vrste, broj koordiniranih karbonilnih skupina na metalni kation i prosječan broj intramolekulskih vodikovih veza dobivenih MD simulacijom u *N*-metilformamidu pri 25 °C i  $t_{sim} = 50$  ns.

	<i>E-2</i>		<i>Z-2</i>	
	Rb <i>E-2</i> <sup>+</sup>	Rb <i>E-2</i> <sup>+</sup> – NMF	Rb <i>Z-2</i> <sup>+</sup>	Rb <i>Z-2</i> <sup>+</sup> – NMF
<i>E</i> ( <b>2</b> – NMF) / kj mol <sup>−1</sup>	−727	−782	−697	−739
<i>E</i> ( <b>2</b> – Rb <sup>+</sup> ) / kj mol <sup>−1</sup>	−296	−291	−268	−291
<i>E</i> (Rb <sup>+</sup> – NMF) / kj mol <sup>−1</sup>	−3	−8	−5	−4
<i>t</i> / <i>t</i> <sub>ukupno</sub>	0,21	0,79	0,11	0,89
<i>N</i> (kordiniranih karbonila)	3,95	3,95	3,94	3,96
<i>N</i> (NMF <sub>inkl</sub> )	–	10	–	5

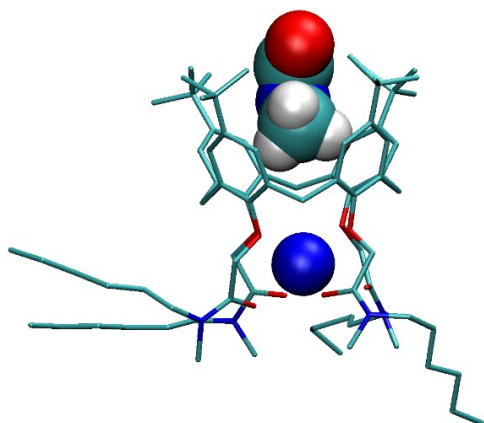


Kompleks  $\text{LiE-2}^+ - \text{NMF}$

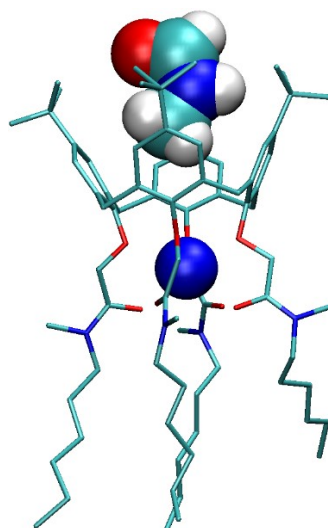


Kompleks  $\text{LiZ-2}^+ - \text{NMF}$

**Slika 20:** Struktura adukta  $\text{LiE-2}^+ - \text{NMF}$  i  $\text{LiZ-2}^+ - \text{NMF}$  u *N*-metilformamidu pri 25 °C. Vodikovi atomi vezani na ugljikove atome izostavljeni su radi jasnoće prikaza.

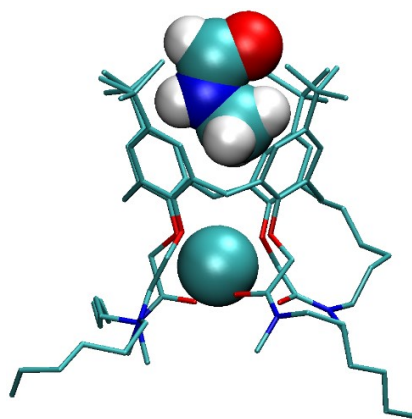


Kompleks  $\text{NaE-2}^+ - \text{NMF}$

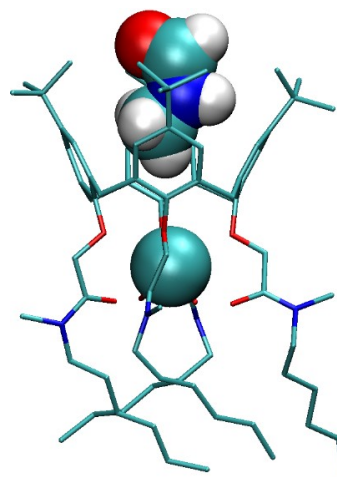


Kompleks  $\text{NaZ-2}^+ - \text{NMF}$

**Slika 21:** Struktura adukta  $\text{NaE-2}^+ - \text{NMF}$  i  $\text{NaZ-2}^+ - \text{NMF}$  u *N*-metilformamidu pri 25 °C. Vodikovi atomi vezani na ugljikove atome izostavljeni su radi jasnoće prikaza.

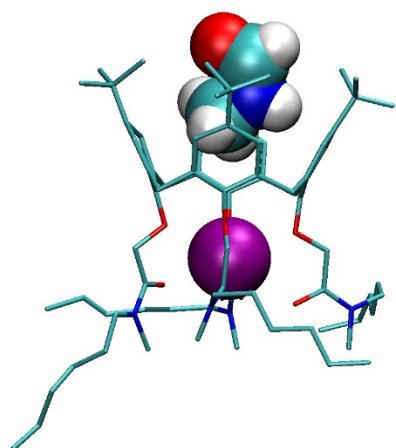


Kompleks  $KE-2^+ - NMF$

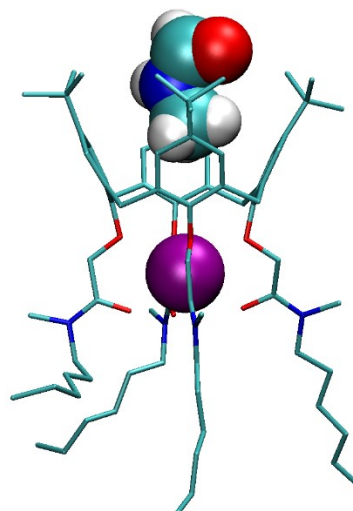


Kompleks  $KZ-2^+ - NMF$

**Slika 22:** Struktura adukta  $KE-2^+ - NMF$  i  $KZ-2^+ - NMF$  u *N*-metilformamidu pri 25 °C. Vodikovi atomi vezani na ugljikove atome izostavljeni su radi jasnoće prikaza.



Kompleks  $RbE-2^+ - NMF$



Kompleks  $RbZ-2^+ - NMF$

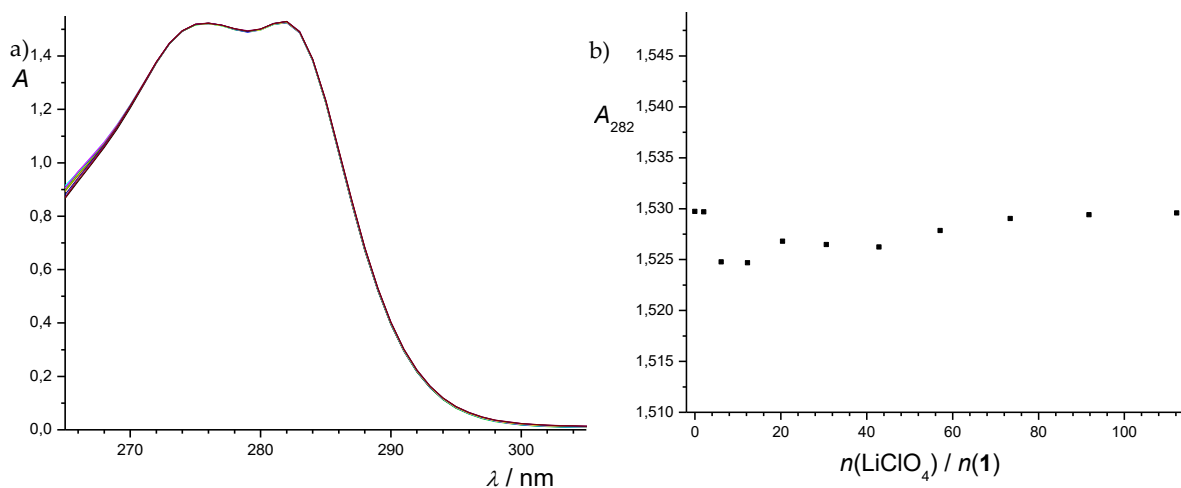
**Slika 23:** Struktura adukta  $RbE-2^+ - NMF$  i  $RbZ-2^+ - NMF$  u *N*-metilformamidu pri 25 °C. Vodikovi atomi vezani na ugljikove atome izostavljeni su radi jasnoće prikaza.



### 4.3. Vežanje kationa alkalijskih metala u *N,N*-dimetilformamidu

#### 4.3.1. Kompleksi liganda **1** u *N,N*-dimetilformamidu

Kompleksiranje  $\text{Li}^+$  kationa spojem **1** u *N,N*-dimetilformamidu istraženo je UV-Vis spektrofotometrijskom titracijom (slika 24). U primijenjenim eksperimentalnim uvjetima ne dolazi do smanjenja apsorbanije reakcijske smjese, što upućuje na činjenicu da ne dolazi do nastanka kompleksa  $\text{Li1}^+$  unutar eksperimentalnih uvjeta titracije.



**Slika 24:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **1** ( $c = 4,95 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s litijevim perkloratom ( $c = 0,101 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N,N*-dimetilformamidu. b) Ovisnost apsorbanije o množinskom omjeru  $n(\text{LiClO}_4)/n(\mathbf{1})$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti.

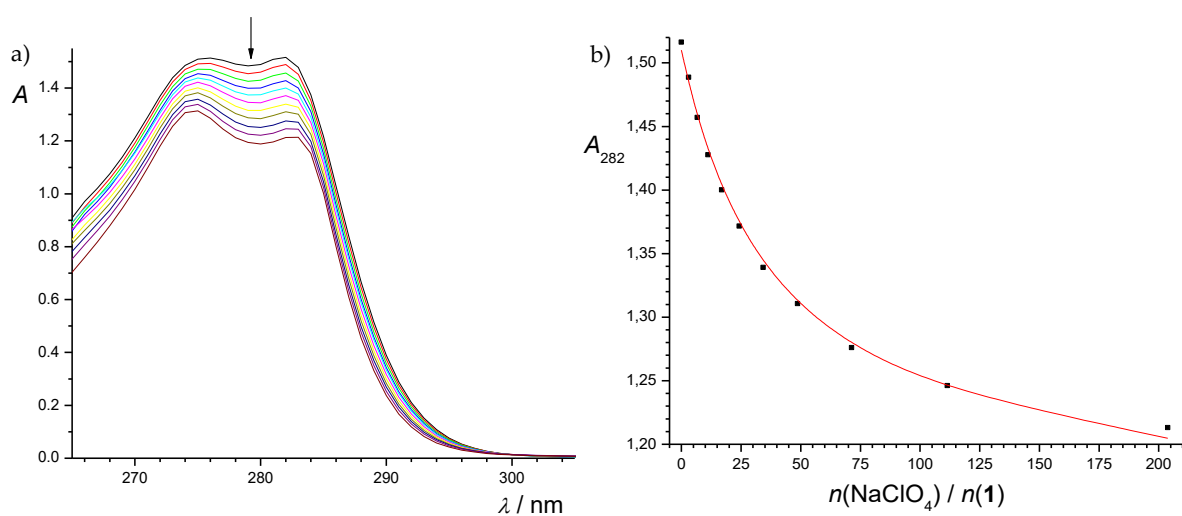
Konstanta stabilnosti  $\text{Na1}^+$  kompleksa u *N,N*-dimetilformamidu uspješno je određena spektrofotometrijskom titracijom (slika 25), a zatim su, sukladno tome, određeni termodinamički parametri kompleksiranja mikroklorimetrijskim titracijama (slika 26). Rezultati obrade jedne od titracija su prikazani u tablicama 16 i 17.

**Tablica 16:** Rezultati spektrofotometrijskih titracija spoja **1** s natrijevim perkloratom u *N,N*-dimetilformamidu pri  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ .

Titracija	$\lg K^{\text{I}}(\text{Na1}^+)$
1	1,65
2	1,75
3	1,74
$\bar{X} \pm \text{SE}$	$1,71 \pm 0,05$

$\bar{X}$  = aritmetička sredina

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )



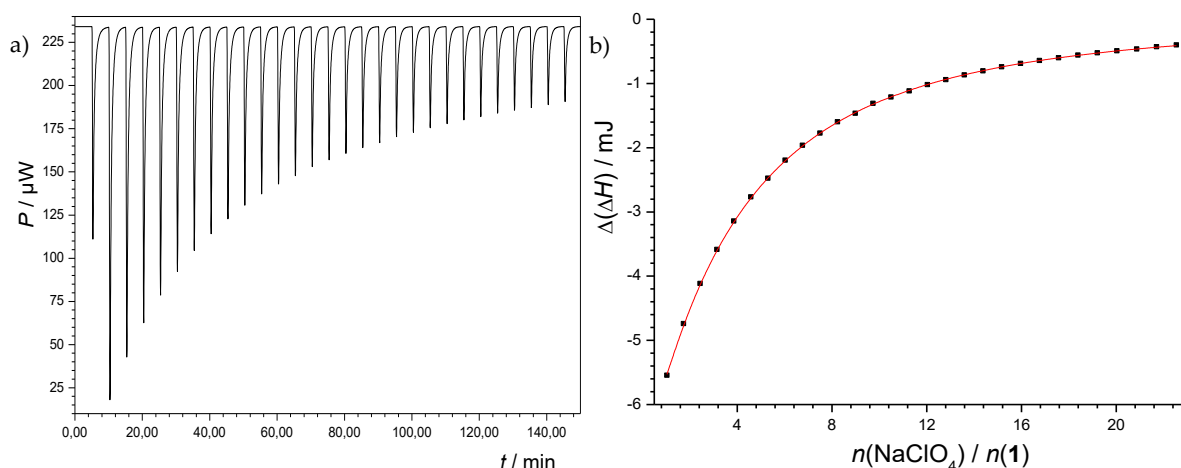
**Slika 25:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **2** ( $c = 4,95 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s natrijevim perkloratom ( $c = 0,200 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N,N*-dimetilformamidu. b) Ovisnost apsorbancije o množinskom omjeru  $n(\text{NaClO}_4)/n(\mathbf{1})$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

**Tablica 17:** Rezultati kalorimetrijskih titracija spoja **1** s natrijevim perkloratom u *N,N*-dimetilformamidu pri  $\vartheta = 25 ^\circ\text{C}$ .

Titracija	$\lg K^{\text{I}}(\text{Na1}^+)$	$\Delta_r G^{\text{I}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r H^{\text{I}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r S^{\text{I}} / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
1	1,833	−10,462	−26,07	−52,4
2	1,836	−10,483	−25,92	−51,8
3	1,837	−10,487	−25,84	−51,5
$\bar{X} \pm \text{SE}$	$1,836 \pm 0,001$	$−10,477 \pm 0,008$	$−25,94 \pm 0,07$	$−51,9 \pm 0,2$

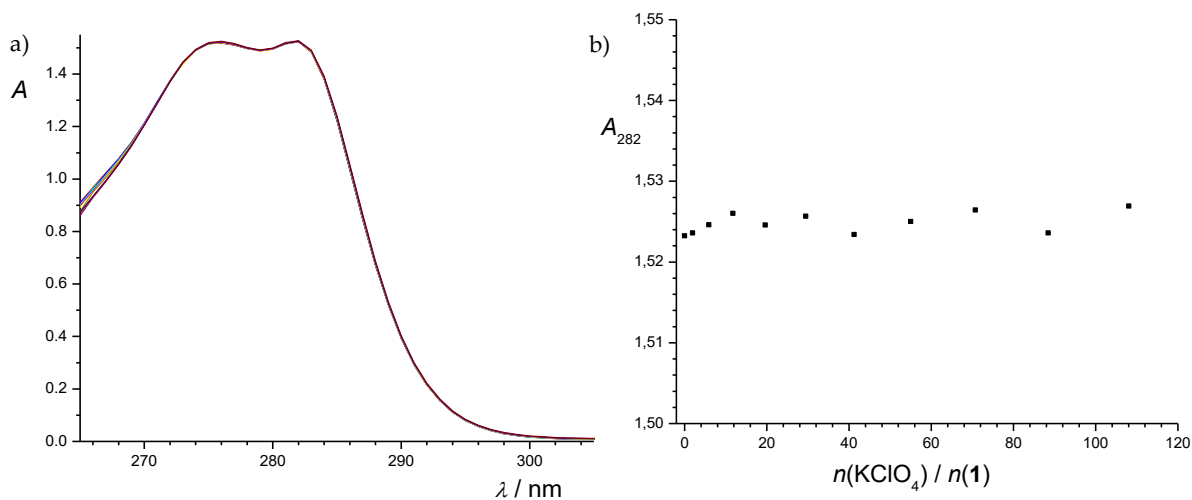
$\bar{X}$  = aritmetička sredina

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )

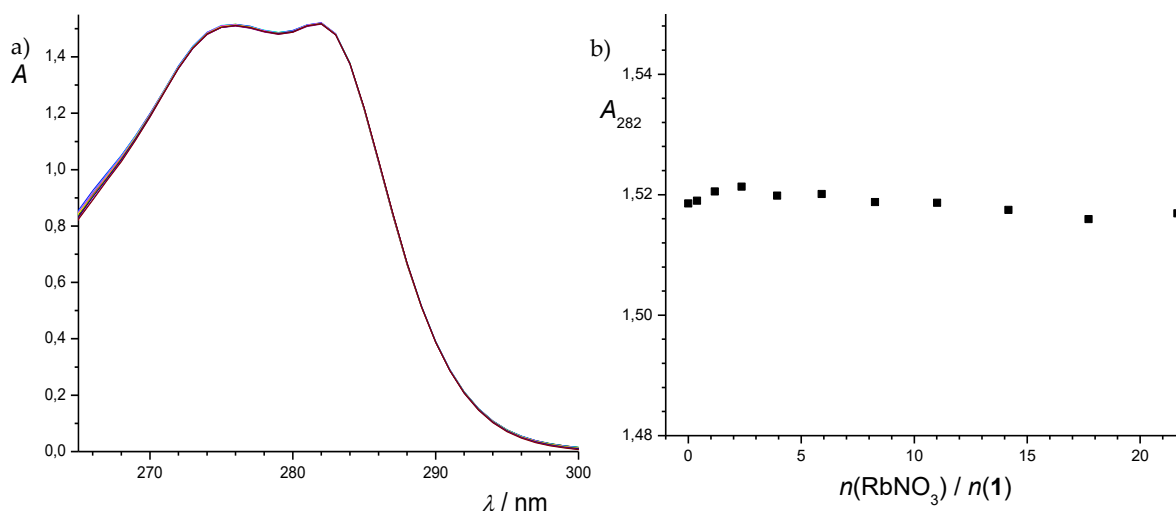


**Slika 26:** a) Mikrokalorimetrijska titracija spoja **1** ( $c = 2,06 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 1,4182 \text{ cm}^3$ ) s natrijevim perkloratom ( $c = 0,201 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N,N*-dimetilformamidu pri  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ . b) Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o množinskom omjeru  $n(\text{NaClO}_4)/n(\mathbf{1})$ . ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

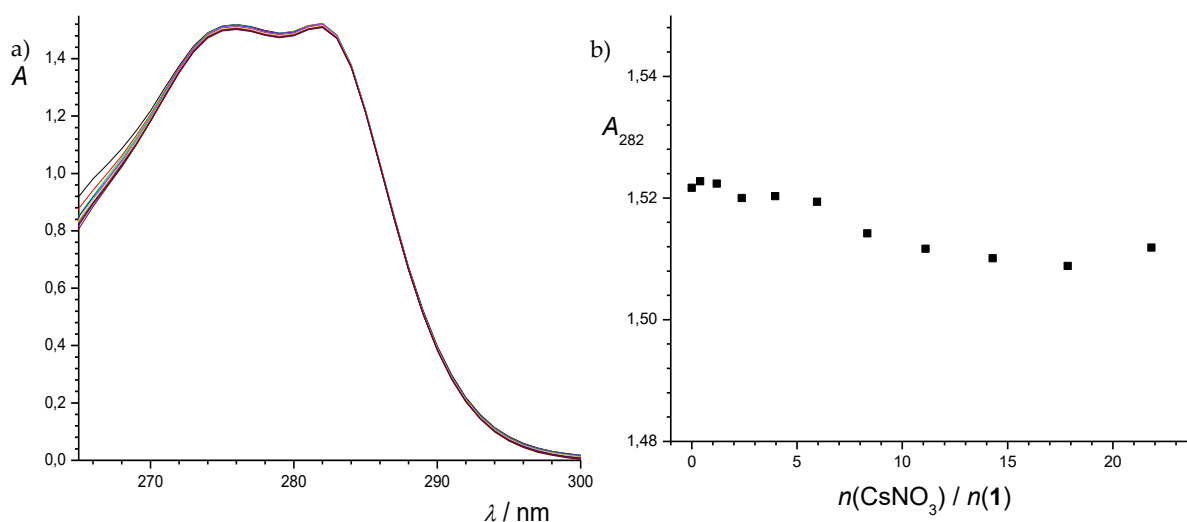
Spoj **1** u *N,N*-dimetilformamidu gotovo da ne kompleksira ione  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  i  $\text{Cs}^+$  kation, što je vidljivo iz rezultata spektrometrijskim istraživanja. Tijekom titracija spoja **1** s kalijevim perkloratom (slika 27), rubidijevim nitratom (slika 28) i cezijevim nitratom (slika 29) nema promjene u korigiranim vrijednostima apsorbancije reakcijske smjese s dodatkom soli kationa. U skladu s dobivenim rezultatima može se zaključiti da spoj **1** u *N,N*-dimetilformamidu preferabilno kompleksira samo  $\text{Na}^+$  kation.



**Slika 27:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **1** ( $c = 4,95 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s kalijevim perkloratom ( $c = 9,72 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N,N*-dimetilformamidu. b) Ovisnost apsorbancije o množinskom omjeru  $n(\text{KClO}_4)/n(\mathbf{1})$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti.



**Slika 28:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **1** ( $c = 4,95 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s rubidijevim nitratom ( $c = 1,95 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N,N*-dimetilformamidu. b) Ovisnost apsorbancije o množinskom omjeru  $n(\text{RbNO}_3)/n(\mathbf{1})$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje i za apsorpciju nitratne skupine.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti.



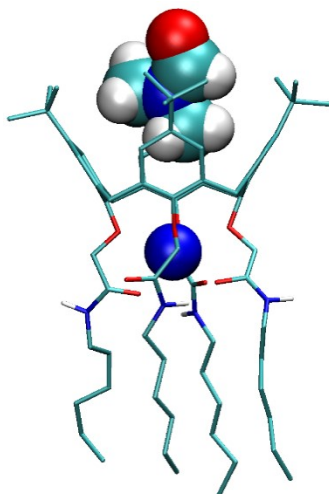
**Slika 29:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **1** ( $c = 4,95 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s cezijeveim nitratom ( $c = 1,95 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N,N*-dimetilformamidu. b) Ovisnost apsorbancije o množinskom omjeru  $n(\text{CsNO}_3)/n(\mathbf{1})$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje i za apsorpciju nitratne skupine.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti.

Struktura adukta  $\text{Na}\mathbf{1}^+ - \text{DMF}$  u *N,N*-dimetilformamidu dobivena simulacijama molekulske dinamike prikazana je na slici 30 dok su rezultati MD simulacije dani u tablici 18. Vidljivo je da i u *N,N*-dimetilformamidu dolazi do inkluzije molekule otapala u hidrofobnu kaliksarensku šupljinu. Broj molekula otapala koje uđu u kaliksarensku šupljinu tijekom trajanja simulacije relativno je velik, ali je vrijeme zadržavanja malo. To za posljedicu ima da su obje vrste vremenski podjednako zastupljene. Inkluzija molekule otapala ima povoljan

utjecaj na energiju interakcije između liganda i molekula otapala, te neznatan utjecaj na ostale promatrane parametre.

**Tablica 18:** Energije interakcija između liganda **1**,  $\text{Na}^+$  i *N,N*-dimetilformamida, vremenska zastupljenost pojedine vrste, broj koordiniranih karbonilnih skupina na metalni kation i prosječan broj intramolekulskih vodikovih veza dobivenih MD simulacijom u *N,N*-metilformamidu pri 25 °C i  $t_{\text{sim}} = 50 \text{ ns}$ .

	$\text{Na1}^+$	$\text{Na1}^+ - \text{DMF}$
$E(\mathbf{1} - \text{DMF}) / \text{kJ mol}^{-1}$	-689	-741
$E(\mathbf{1} - \text{Na}^+) / \text{kJ mol}^{-1}$	-399	-406
$E(\text{Na}^+ - \text{DMF}) / \text{kJ mol}^{-1}$	-13	-9
$t/t_{\text{ukupno}}$	0,46	0,54
$N(\text{kordiniranih karbonila})$	3,03	3,14
$N(\text{vodikovih veza})$	0,31	0,31
$N(\text{DMF}_{\text{inkl}})$	–	33



**Slika 30:** Struktura adukta  $\text{Na1}^+ - \text{DMF}$  u *N,N*-dimetilformamidu pri 25 °C. Vodikovi atomi vezani na ugljikove atome izostavljeni su radi jasnoće prikaza.

### 4.3.2. Kompleksi liganda **2** u *N,N*-dimetilformamidu

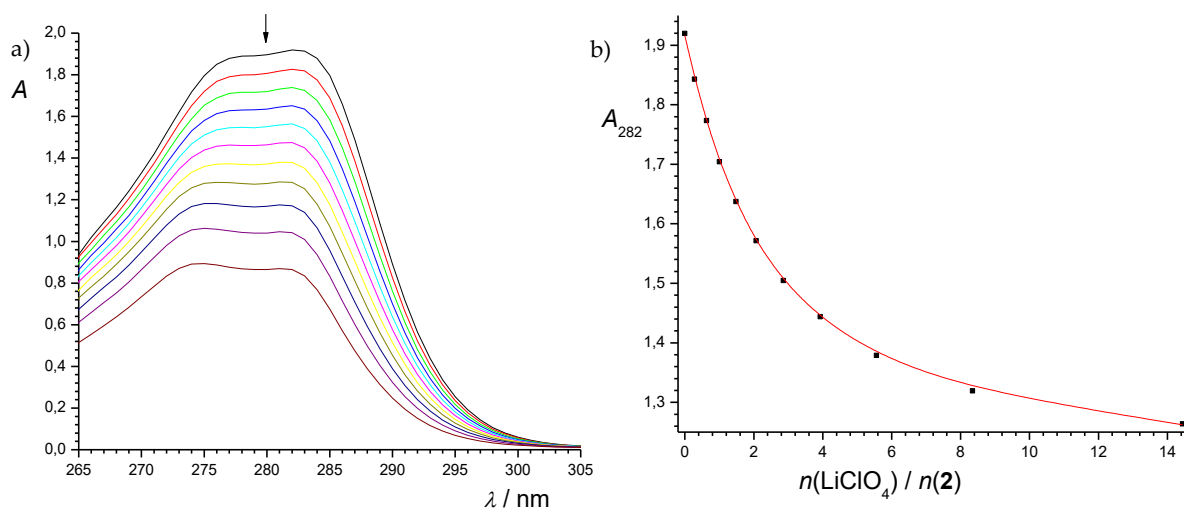
Kao što je afinitet spoja **2** prema alkalijskih kationima u *N*-metilformamidu bio veći u odnosu na afinitet spoja **1**, takav odnos afiniteta vrijedi i za otapalo *N,N*-dimetilformamid. Konstanta stabilnosti kompleksa  $\text{Li2}^+$  u *N,N*-dimetilformamidu određena je spektrofotometrijskom titracijom (slika 31), dok su termodinamički paramettri određeni kalorimetrijskom titracijom (slika 32). Rezultati obrada titracija prikazani su u tablici 19 i 20.

**Tablica 19:** Rezultati spektrofotometrijskih titracija spoja **2** s litijevim perkloratom u *N,N*-dimetilformamidu pri  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ .

Titracija	$\lg K^l(\text{Li2}^+)$
1	2,95
2	3,02
3	3,02
$\bar{X} \pm \text{SE}$	$3,00 \pm 0,04$

$\bar{X}$  = aritmetička sredina

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )



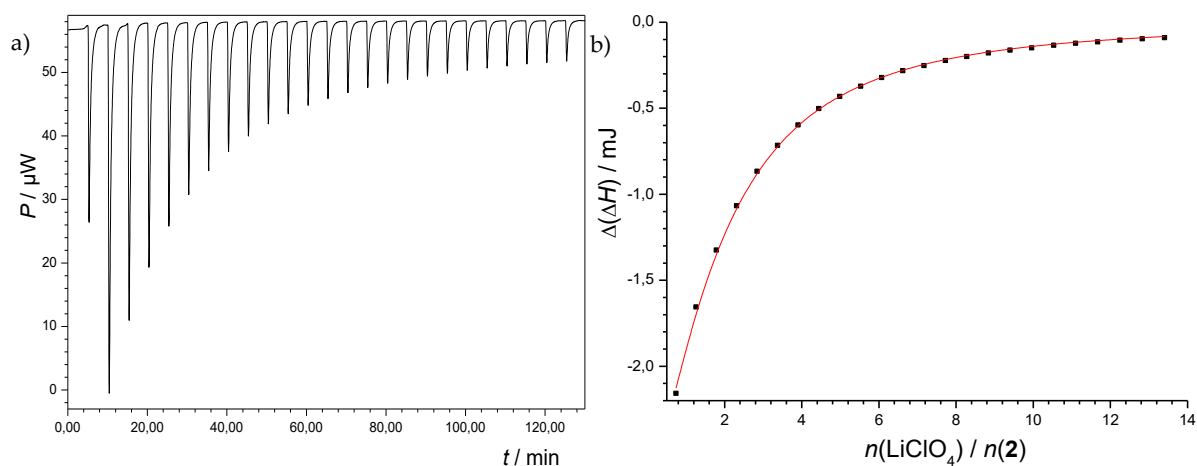
**Slika 31:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **2** ( $c = 4,79 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s litijevim perkloratom ( $c = 1,50 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N,N*-dimetilformamidu. b) Ovisnost apsorbancije o množinskom omjeru  $n(\text{LiClO}_4)/n(\mathbf{2})$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

**Tablica 20:** Rezultati kalorimetrijskih titracija spoja **2** s litijevim perkloratom u *N,N*-dimetilformamidu pri  $\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Titracija	$\lg K^{\text{I}}(\text{Li2}^+)$	$\Delta_r G^{\text{I}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r H^{\text{I}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r S^{\text{I}} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
1	2,982	-17,022	-23,55	-21,9
2	2,979	-17,005	-23,55	-22,0
3	2,984	-17,033	-23,35	-21,2
$\bar{X} \pm \text{SE}$	$2,982 \pm 0,001$	$-17,020 \pm 0,008$	$-23,49 \pm 0,07$	$-21,7 \pm 0,2$

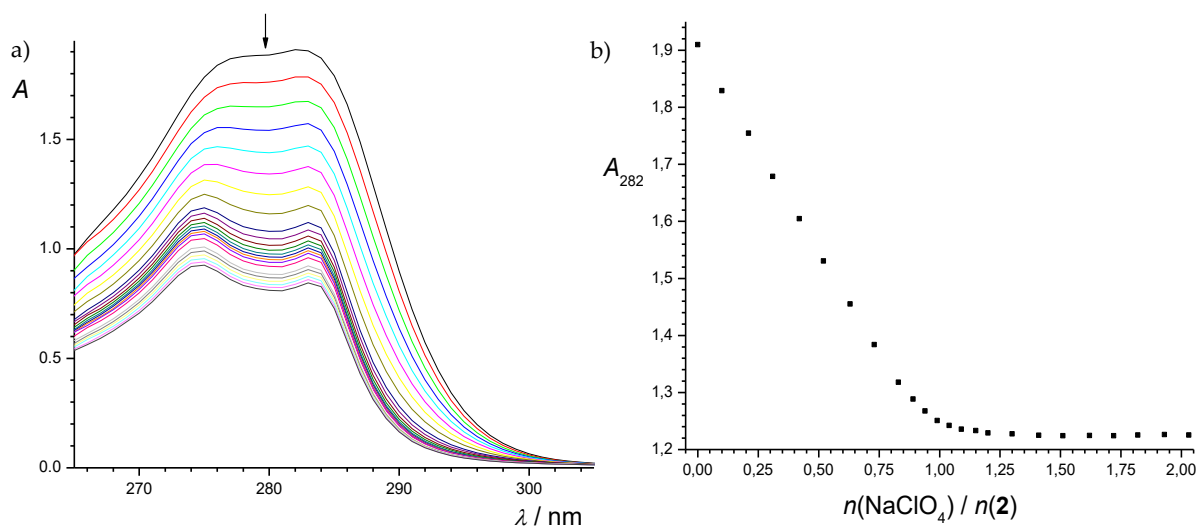
$\bar{X}$  = aritmetička sredina

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )



**Slika 32:** a) Mikrokolorimetrijska titracija spoja **2** ( $c = 4,83 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 1,4182 \text{ cm}^3$ ) s litijevim perkloratom ( $c = 5,05 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N,N*-metilformamidu pri  $\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . b) Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o množinskom omjeru  $n(\text{LiClO}_4)/n(\mathbf{2})$ . ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

U slučaju kompleksa  $\text{Na2}^+$  u *N,N*-dimetilformamidu vrijednost konstante stabilnosti je prevelika za određivanje spektrofotometrijskom titracijom. Korigirane apsorbancije padaju gotovo linearno do ekvimolarnog omjera kationa i liganda nakon čega više nema značajne promjene u vrijednostima (slika 33). Termodinamički parametri za reakciju nastanka kompleksa  $\text{Na2}^+$  u *N,N*-dimetilformamidu uspješno se određeni kalorimetrijskom titracijom (slika 34), a rezultati obrade titracije su dani u tablici 21.



**Slika 33:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **2** ( $c = 4,79 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s natrijevim perkloratom ( $c = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N,N*-dimetilformamidu. b) Ovisnost apsorbancije o množinskom omjeru  $n(\text{NaClO}_4)/n(\mathbf{2})$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

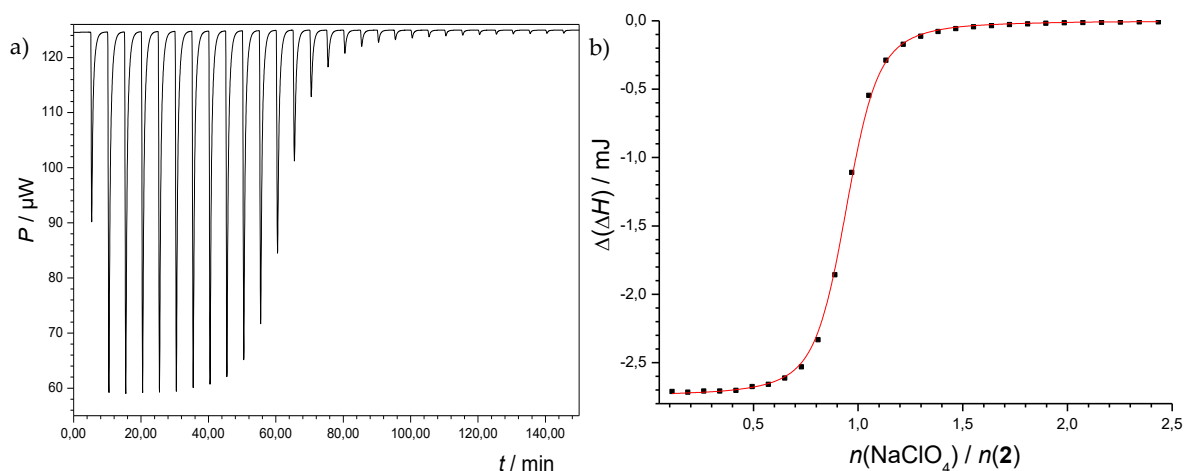
**Tablica 21:** Rezultati kalorimetrijskih titracija spoja **2** s natrijevim perkloratom u *N,N*-dimetilformamidu pri  $\vartheta = 25 ^\circ\text{C}$ .

Titracija	$\lg K^{\text{I}}(\text{Na}\mathbf{2}^+)$	$\Delta_r G^{\text{I}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r H^{\text{I}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r S^{\text{I}} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
1	5,626	−32,12	−54,00	−73,40
2	5,641	−32,19	−54,13	−73,58
3	5,647	−32,23	−54,11	−73,39
$\bar{X} \pm \text{SE}$	$5,638 \pm 0,006$	$-32,18 \pm 0,03$	$-54,08 \pm 0,04$	$-73,46 \pm 0,06$

$\bar{X}$  = aritmetička sredina

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )





**Slika 34:** a) Mikrokalorimetrijska titracija spoja **2** ( $c = 4,83 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 1,4182 \text{ cm}^3$ ) s natrijevim perkloratom ( $c = 5,08 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N,N*-metilformamidu pri  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ . b) Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o množinskom omjeru  $n(\text{NaClO}_4)/n(\mathbf{2})$ . ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

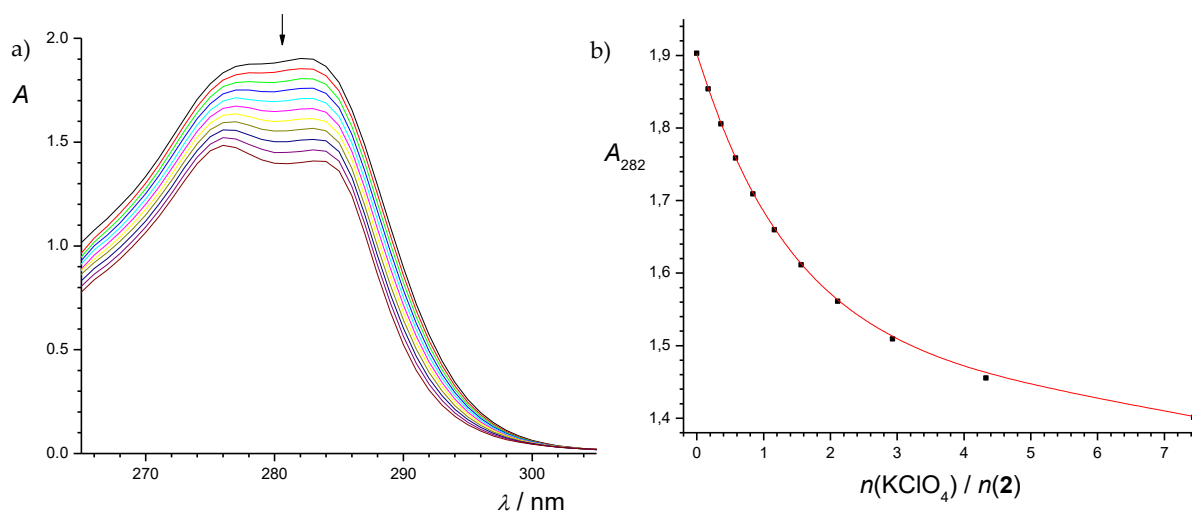
Stabilnost kompleksa  $\text{K2}^+$  u *N,N*-dimetilformamidu istražena je UV-Vis spektrofotometrijskom titracijom (slika 35) te mikrokalorimetrijskim titracijama (slika 36). Termodinamičke veličine reakcije kompleksiranja dobivene obradom titracijskih podataka dane su u tablicama 22 i 23.

Tablica 22: Rezultati spektrofotometrijskih titracija spoja **2** s kalijevim perkloratom u *N,N*-dimetilformamidu pri  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ .

Titracija	$\lg K^1(\text{K2}^+)$
1	3,25
2	3,28
3	3,23
$\bar{X} \pm \text{SE}$	$3,25 \pm 0,03$

$\bar{X}$  = aritmetička sredina

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )



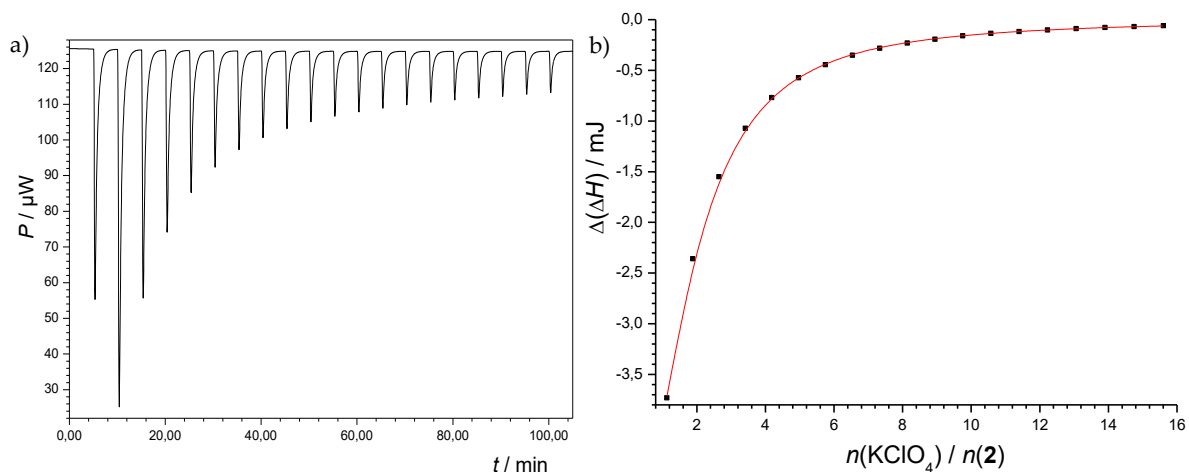
**Slika 35:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **2** ( $c = 4,79 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s kalijevim perkloratom ( $c = 6,03 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N,N*-dimetilformamidu. b) Ovisnost apsorbancije o množinskom omjeru  $n(\text{KClO}_4)/n(\mathbf{2})$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

**Tablica 23:** Rezultati kalorimetrijskih titracija spoja **2** s kalijevim perkloratom u *N,N*-dimetilformamidu pri  $\vartheta = 25 ^\circ\text{C}$ .

Titracija	$\lg K^{\text{I}}(\text{K2}^+)$	$\Delta_r G^{\text{I}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r H^{\text{I}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r S^{\text{I}} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
1	3,239	−18,48	−25,0	−22,0
2	3,240	−48,50	−26,0	−25,3
3	3,233	−18,45	−25,2	−22,7
$\bar{X} \pm \text{SE}$	$3,237 \pm 0,002$	$-18,48 \pm 0,01$	$-25,4 \pm 0,3$	$-23,3 \pm 1,0$

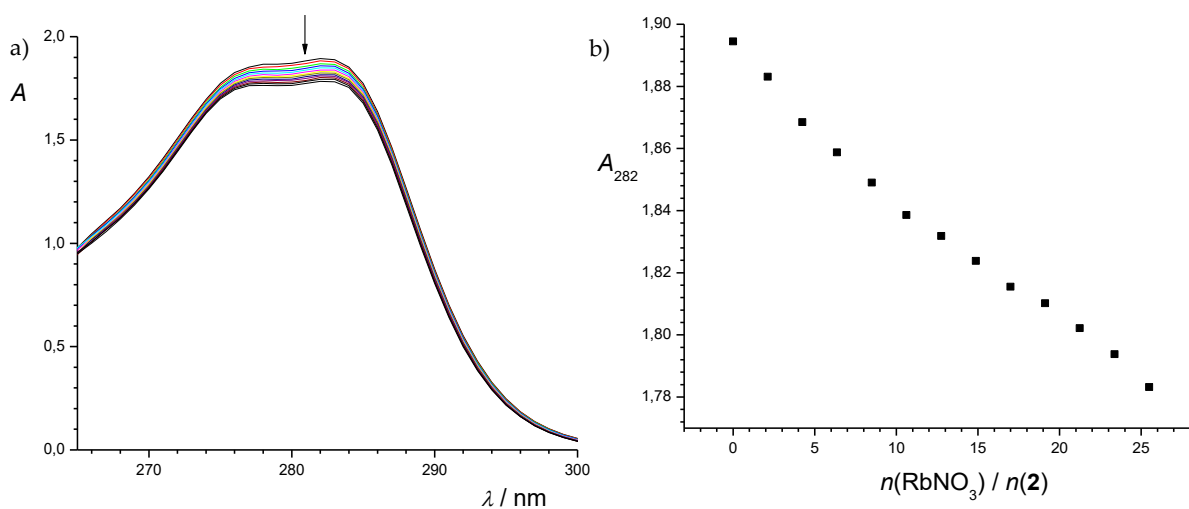
$\bar{X}$  = aritmetička sredina

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )

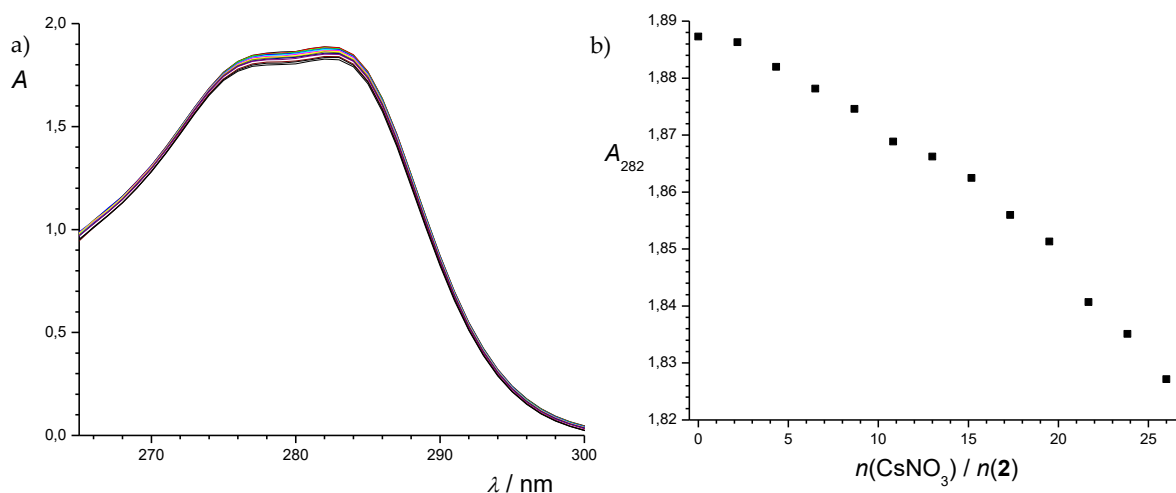


**Slika 36:** a) Mikrokalorimetrijska titracija spoja **2** ( $c = 4,70 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 1,4182 \text{ cm}^3$ ) s kalijevim perkloratom ( $c = 4,98 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N,N*-metilformamidu pri  $\vartheta = 25^\circ \text{C}$ . b) Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o množinskom omjeru  $n(\text{KClO}_4)/n(\mathbf{2})$ . ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Spoj **2** u *N,N*-dimetilformamidu posjeduje slabi afinitet prema kationima  $\text{Rb}^+$  i  $\text{Cs}^+$ , što je utvrđeno UV-Vis spektrometrijskim istraživanjima. Titracije spoja **2** s rubidijevim nitratom (slika 37) i cezijevim nitratom (slika 38) pokazuju da se apsorbanacija spoja **2** u korištenim eksperimentalnim uvjetima slabo mijenja.



**Slika 37:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **2** ( $c = 4,79 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s rubidijevim nitratom ( $c = 2,04 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N,N*-dimetilformamidu. b) Ovisnost apsorbancije o množinskom omjeru  $n(\text{RbNO}_3)/n(\mathbf{2})$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje i apsorpciju nitratne skupine.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1)^\circ \text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



**Slika 38:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **2** ( $c = 4,79 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s cezijevim nitratom ( $c = 2,08 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u *N,N*-dimetilformamidu. b) Ovisnost apsorbancije o množinskom omjeru  $n(\text{RbNO}_3)/n(\mathbf{2})$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje i apsorpciju nitratne skupine.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1)^\circ \text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti; – izračunane vrijednosti.

Provedene su i simulacije molekulske dinamike kompleksa rotamera *E*-**2** i *Z*-**2** i kationa alkalijskih metala u *N,N*-dimetilformamidu (slika 39, 40, 41 i 42). Dobiveni rezultati su prikazani u tablicama 24, 25, 26, 27. U svim kompleksima i rotamerima dolazi do inkluzije molekule otapala u hidrofobnu kaliksarensku. Vremenska zastupljenost vrste  $\text{M}^{2+} - \text{DMF}$  značajno se smanjuje s povećanje gustoće naboja kationa, te je ona dominantna vrsta samo kod  $\text{Li}^{2+}$  kompleksa, dok u slučaju  $\text{Rb}^{2+}$  kompleksa ona praktički ne postoji. U svim slučajevima inkluzija molekule otapala dovodi do povoljnijih energija interakcije između liganda i kationa, dok nema značajan utjecaj na ostale interakcije. Dobiveni podaci ukazuju da rotamer *E*-**2** ima povoljniju energiju interakcije nego rotamer *Z*-**2**.

**Tablica 24:** Energije interakcija između liganada **2**,  $\text{Li}^+$  i *N,N*-dimetilformamida, vremenska zastupljenost pojedine vrste, broj koordiniranih karbonilnih skupina na metalni kation i prosječan broj intramolekulskih vodikovih veza dobivenih MD simulacijom u *N,N*-dimetilformamidu pri  $25^\circ \text{C}$  i  $t_{\text{sim}} = 50 \text{ ns}$ .

	<i>E</i> - <b>2</b>		<i>Z</i> - <b>2</b>	
	$\text{LiE-2}^+$	$\text{LiE-2}^+ - \text{DMF}$	$\text{LiZ-2}^+$	$\text{LiZ-2}^+ - \text{DMF}$
$E(\mathbf{2} - \text{DMF}) / \text{kJ mol}^{-1}$	–691	–755	–657	–703
$E(\mathbf{2} - \text{Li}^+) / \text{kJ mol}^{-1}$	–478	–483	–488	–492
$E(\text{Li}^+ - \text{DMF}) / \text{kJ mol}^{-1}$	–19	–17	–21	–16
$t/t_{\text{ukupno}}$	0,28	0,72	0,27	0,73
$N(\text{koordiniranih karbonila})$	2,22	2,25	2,37	2,45
$N(\text{DMF}_{\text{inkl}})$	–	20	–	24

**Tablica 25:** Energije interakcija između liganada **2**, Na<sup>+</sup> i *N,N*-dimetilformamida, vremenska zastupljenost pojedine vrste, broj koordiniranih karbonilnih skupina na metalni kation i prosječan broj intramolekulskih vodikovih veza dobivenih MD simulacijom u *N,N*-dimetilformamidu pri 25 °C i  $t_{sim} = 50$  ns.

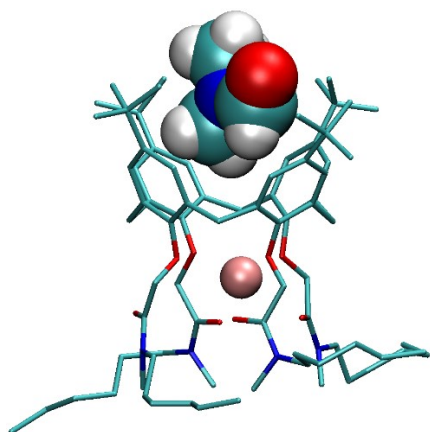
	<i>E-2</i>		<i>Z-2</i>	
	Na <i>E-2</i> <sup>+</sup>	Na <i>E-2</i> <sup>+</sup> – DMF	Na <i>Z-2</i> <sup>+</sup>	Na <i>Z-2</i> <sup>+</sup> – DMF
<i>E</i> ( <b>2</b> – DMF) / kj mol <sup>−1</sup>	−690	−750	−647	−706
<i>E</i> ( <b>2</b> – Na <sup>+</sup> ) / kj mol <sup>−1</sup>	−416	−424	−425	−427
<i>E</i> (Na <sup>+</sup> – DMF) / kj mol <sup>−1</sup>	−13	−11	−16	−14
<i>t</i> / <i>t</i> <sub>ukupno</sub>	0,60	0,40	0,58	0,42
<i>N</i> (kordiniranih karbonila)	3,73	3,87	3,94	3,95
<i>N</i> (DMF <sub>inkl</sub> )	–	31	–	42

**Tablica 26:** Energije interakcija između liganada **2**, K<sup>+</sup> i *N,N*-dimetilformamida, vremenska zastupljenost pojedine vrste, broj koordiniranih karbonilnih skupina na metalni kation i prosječan broj intramolekulskih vodikovih veza dobivenih MD simulacijom u *N,N*-dimetilformamidu pri 25 °C i  $t_{sim} = 50$  ns.

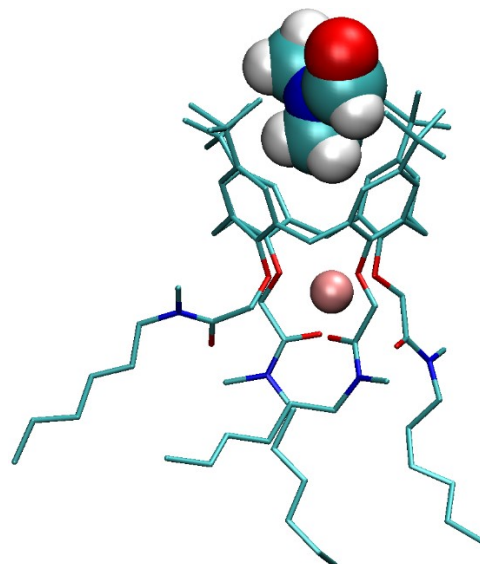
	<i>E-2</i>		<i>Z-2</i>	
	KE- <b>2</b> <sup>+</sup>	KE- <b>2</b> <sup>+</sup> – DMF	KZ- <b>2</b> <sup>+</sup>	KZ- <b>2</b> <sup>+</sup> – DMF
<i>E</i> ( <b>2</b> – DMF) / kj mol <sup>−1</sup>	−703	−748	−651	−704
<i>E</i> ( <b>2</b> – K <sup>+</sup> ) / kj mol <sup>−1</sup>	−329	−326	−328	−323
<i>E</i> (K <sup>+</sup> – DMF) / kj mol <sup>−1</sup>	−10	−7	−14	−12
<i>t</i> / <i>t</i> <sub>ukupno</sub>	0,89	0,11	0,94	0,06
<i>N</i> (kordiniranih karbonila)	3,97	3,98	3,97	3,98
<i>N</i> (DMF <sub>inkl</sub> )	–	16	–	15

**Tablica 27:** Energije interakcija između liganada **2**, Rb<sup>+</sup> i *N,N*-dimetilformamida, vremenska zastupljenost pojedine vrste, broj koordiniranih karbonilnih skupina na metalni kation i prosječan broj intramolekulskih vodikovih veza dobivenih MD simulacijom u *N,N*-dimetilformamidu pri 25 °C i  $t_{sim} = 50$  ns.

	<i>E-2</i>		<i>Z-2</i>	
	Rb <i>E-2</i> <sup>+</sup>	Rb <i>E-2</i> <sup>+</sup> – DMF	Rb <i>Z-2</i> <sup>+</sup>	Rb <i>Z-2</i> <sup>+</sup> – DMF
<i>E</i> ( <b>2</b> – DMF) / kj mol <sup>−1</sup>	−715	−750	−678	−727
<i>E</i> ( <b>2</b> – Rb <sup>+</sup> ) / kj mol <sup>−1</sup>	−294	−285	−296	−293
<i>E</i> (Rb <sup>+</sup> – DMF) / kj mol <sup>−1</sup>	−13	−17	−14	−11
<i>t</i> / <i>t</i> <sub>ukupno</sub>	0,96	0,04	0,98	0,02
<i>N</i> (kordiniranih karbonila)	3,95	3,94	3,95	3,96
<i>N</i> (DMF <sub>inkl</sub> )	–	13	–	9

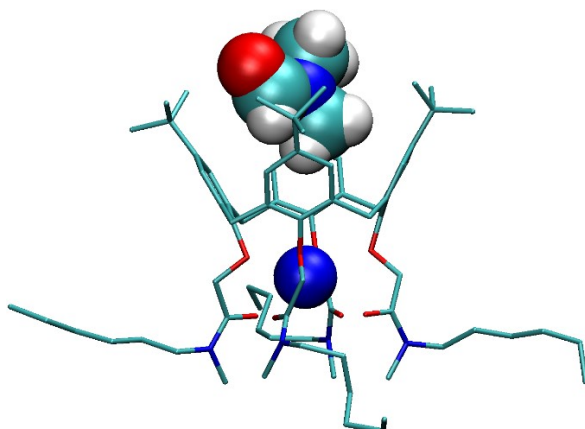


Kompleks  $\text{LiE-2}^+ - \text{DMF}$

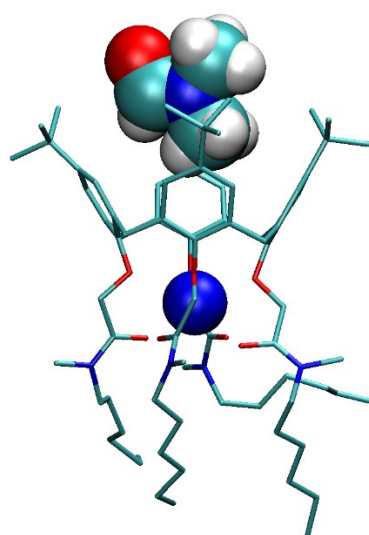


Kompleks  $\text{LiZ-2}^+ - \text{DMF}$

**Slika 39:** Struktura adukta  $\text{LiE-2}^+ - \text{DMF}$  i  $\text{LiZ-2}^+ - \text{DMF}$  u *N,N*-dimetilformamidu pri 25 °C. Vodikovi atomi vezani na ugljikove atome izostavljeni su radi jasnoće prikaza.

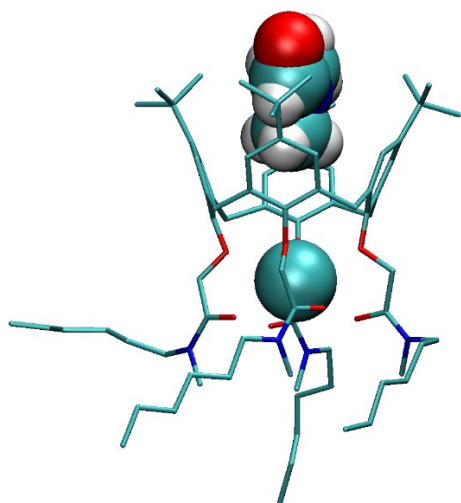


Kompleks  $\text{NaE-2}^+ - \text{DMF}$

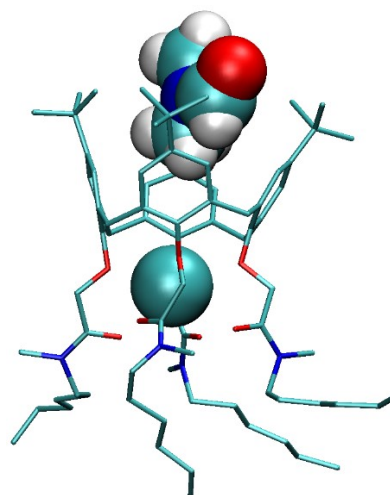


Kompleks  $\text{NaZ-2}^+ - \text{DMF}$

**Slika 40:** Struktura adukta  $\text{NaE-2}^+ - \text{DMF}$  i  $\text{NaZ-2}^+ - \text{DMF}$  u *N,N*-dimetilformamidu pri 25 °C. Vodikovi atomi vezani na ugljikove atome izostavljeni su radi jasnoće prikaza.

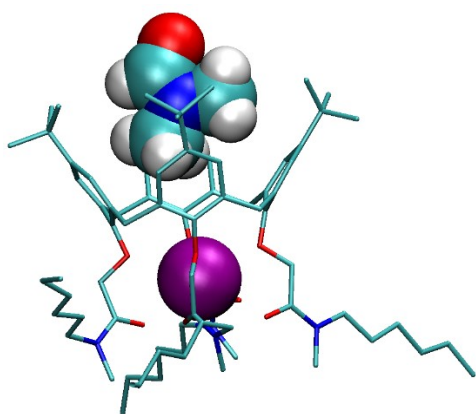


Kompleks  $KE-2^+ - DMF$

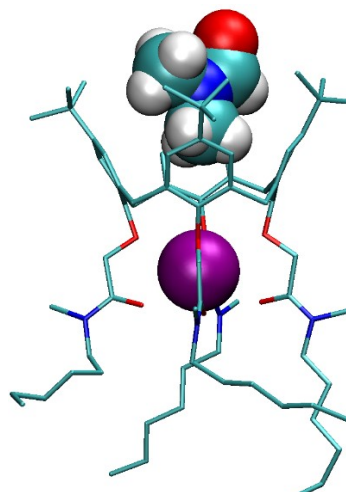


Kompleks  $KZ-2^+ - DMF$

**Slika 41:** Struktura adukta  $KE-2^+ - DMF$  i  $KZ-2^+ - DMF$  u *N,N*-dimetilformamidu pri 25 °C. Vodikovi atomi vezani na ugljikove atome izostavljeni su radi jasnoće prikaza.



Kompleks  $RbE-2^+ - DMF$



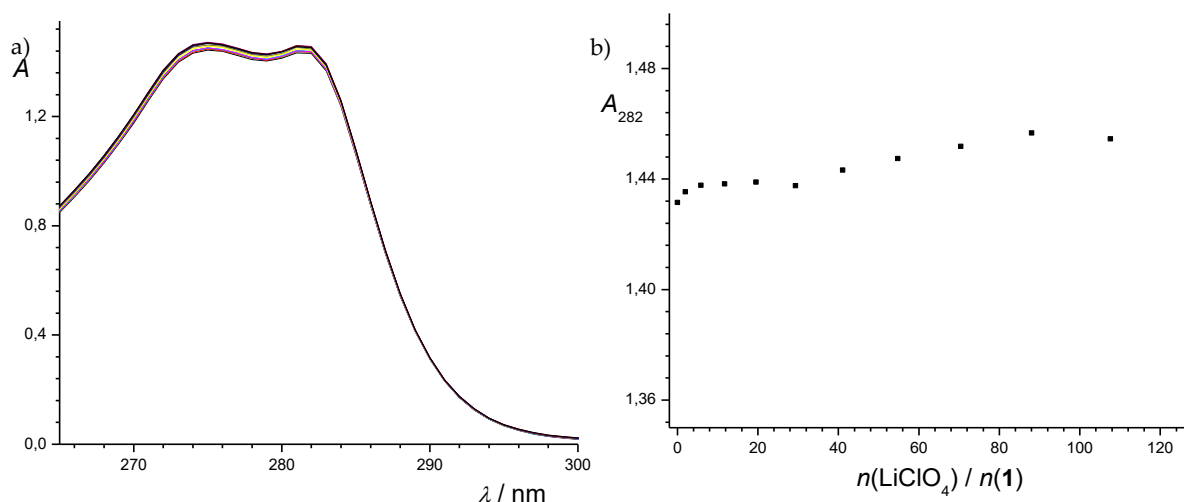
Kompleks  $RbZ-2^+ - DMF$

**Slika 42:** Struktura adukta  $RbE-2^+ - DMF$  i  $RbZ-2^+ - DMF$  u *N,N*-dimetilformamidu pri 25 °C. Vodikovi atomi vezani na ugljikove atome izostavljeni su radi jasnoće prikaza.

## 4.4. Vežanje kationa alkalijskih metala u etanolu

### 4.4.1. Kompleksi liganda **1** u etanolu

Kompleksiranje  $\text{Li}^+$  kationa spojem **1** u etanolu istraženo je UV-Vis spektrofotometrijskom titracijom (slika 43). U primijenjenim eksperimentalnim uvjetima ne dolazi do promjene apsorbancije reakcijske smjese, a u skladu s time je zaključeno da ne dolazi do nastanka kompleksa  $\text{Li1}^+$ .



**Slika 43:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **1** ( $c = 5,14 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s litijevim perkloratom ( $c = 0,101 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u etanolu. b) Ovisnost apsorbancije o množinskom omjeru  $n(\text{LiClO}_4)/n(\mathbf{1})$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti.

Konstanta stabilnosti kompleksa  $\text{Na1}^+$  u etanolu uspješno je određena spektrofotometrijskom titracijom (slika 44), a također su određeni i ostali termodinamički parametri kompleksiranja kalorimetrijskom titracijama (slika 45). Rezultati obrade titracije prikazani su u tablicama 28 i 29.

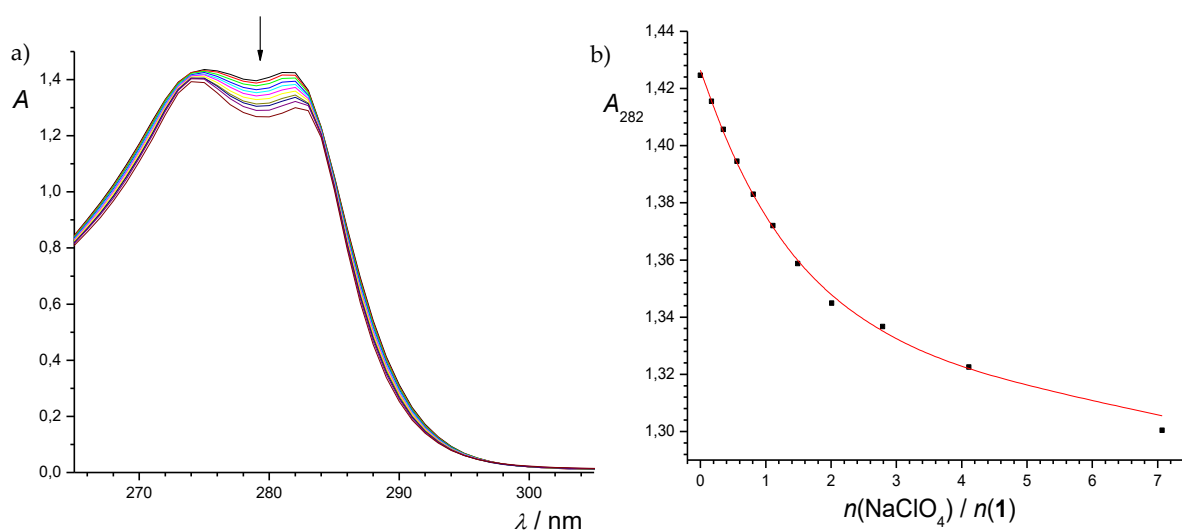


**Tablica 28:** Rezultati spektrofotometrijskih titracija spoja **1** s natrijevim perkloratom u etanolu pri  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ .

Titracija	$\lg K^{\text{I}}(\text{Na1}^+)$
1	3,15
2	3,14
3	3,21
$\bar{X} \pm \text{SE}$	$3,17 \pm 0,04$

$\bar{X}$  = aritmetička sredina

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )



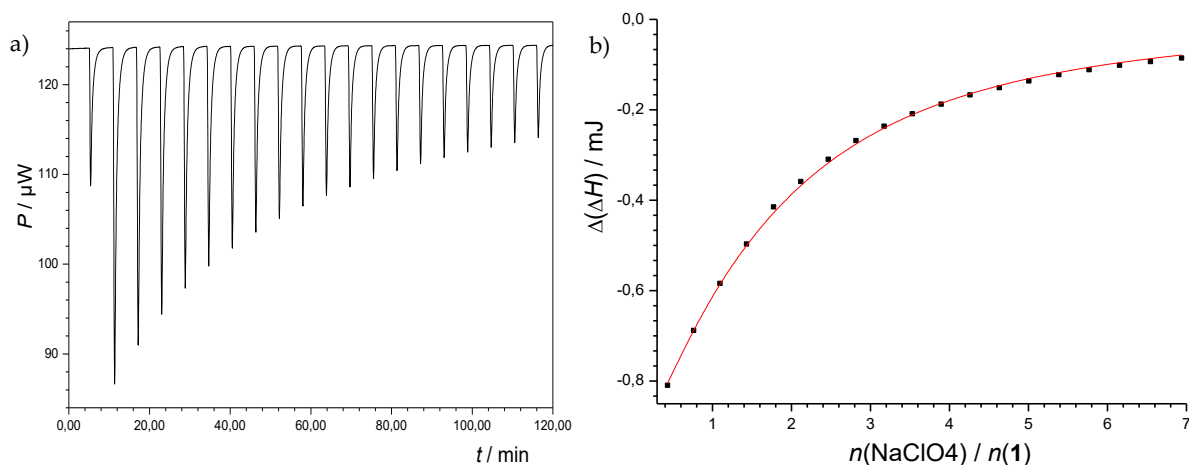
**Slika 44:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **1** ( $c = 5,14 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s natrijevim perkloratom ( $c = 5,94 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u etanolu. b) Ovisnost apsorbancije o množinskom omjeru  $n(\text{NaClO}_4)/n(\mathbf{1})$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti; – izračunane vrijednosti.

**Tablica 29:** Rezultati kalorimetrijskih titracija spoja **1** s natrijevim perkloratom u etanolu pri  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ .

Titracija	$\lg K^{\text{I}}(\text{Na1}^+)$	$\Delta_r G^{\text{I}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r H^{\text{I}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r S^{\text{I}} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
1	2,96	−16,9	−11,8	−17,2
2	3,04	−17,4	−10,3	−23,7
3	3,05	−17,4	−10,0	−24,8
$\bar{X} \pm \text{SE}$	$3,02 \pm 0,03$	$-17,2 \pm 0,2$	$-10,7 \pm 0,5$	$-21 \pm 2$

$\bar{X}$  = aritmetička sredina

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )



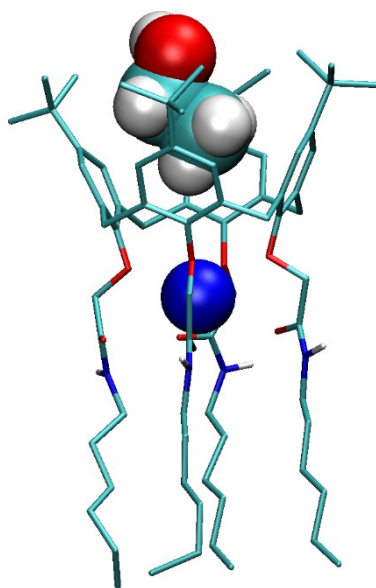
**Slika 45:** a) Mikrokaloimetrijska titracija spoja **1** ( $c = 5,20 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 1,4182 \text{ cm}^3$ ) s natrijevim perkloratom ( $c = 1,59 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u etanolu pri  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ . b) Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o množinskom omjeru  $n(\text{NaClO}_4)/n(\mathbf{1})$ . ■ eksperimentalne vrijednosti; – izračunane vrijednosti.

Topljivost soli alkalijskih metala znatno je manja u etanolu nego u *N*-metilformamidu i *N,N*-dimetilformamidu. Niska topljivost soli  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  i  $\text{Cs}^+$  onemogućile su provođenje titracija i određivanje konstante stabilnosti spoja i ostalih termodinamičkih parametara kompleksiranja spoja **1** s navedenih kationima.

Struktura adukta  $\text{Na}\mathbf{1}^+ - \text{EtOH}$  u etanolu prikazana je na slici 46, dok su rezultati MD simulacije dani u tablici 30. Kao i u ostalim istraživanim otapalima, u etanolu također dolazi do inkluzije molekule otapala u hidrofobnu kaliksarensku šupljinu kompleksa. Broj molekula otapala koje uđu u kaliksarensku šupljinu tokom trajanja simulacije relativno je velik (28), a vrsta  $\text{Na}\mathbf{1}^+ - \text{EtOH}$  opažena je u 63 % slučajeva tijekom simulacije. Inkluzija molekule otapala energijski je povoljna s obzirom na interakciju molekula otapala s ligandom.

**Tablica 30:** Energije interakcija između liganada **1**,  $\text{Na}^+$  i etanola, vremenska zastupljenost pojedine vrste, broj koordiniranih karbonilnih skupina na metalni kation i prosječan broj intramolekulskih vodikovih veza dobivenih MD simulacijom u etanolu pri  $25^\circ\text{C}$  i  $t_{\text{sim}} = 50 \text{ ns}$ .

	$\text{Na}\mathbf{1}^+$	$\text{Na}\mathbf{1}^+ - \text{EtOH}$
$E(\mathbf{1} - \text{EtOH}) / \text{kJ mol}^{-1}$	–606	–626
$E(\mathbf{1} - \text{Na}^+) / \text{kJ mol}^{-1}$	–403	–410
$E(\text{Na}^+ - \text{EtOH}) / \text{kJ mol}^{-1}$	–4	–2
$t/t_{\text{ukupno}}$	0,37	0,63
$N(\text{koordiniranih karbonila})$	3,13	3,27
$N(\text{EtOH}_{\text{inkl}})$	–	28



**Slika 46:** Struktura adukta  $\text{Na1}^+ - \text{EtOH}$  u etanolu pri  $25^\circ\text{C}$ . Vodikovi atomi vezani na ugljikove atome izostavljeni su radi jasnoće prikaza.

#### 4.4.2. Kompleksi liganda 2 u etanolu

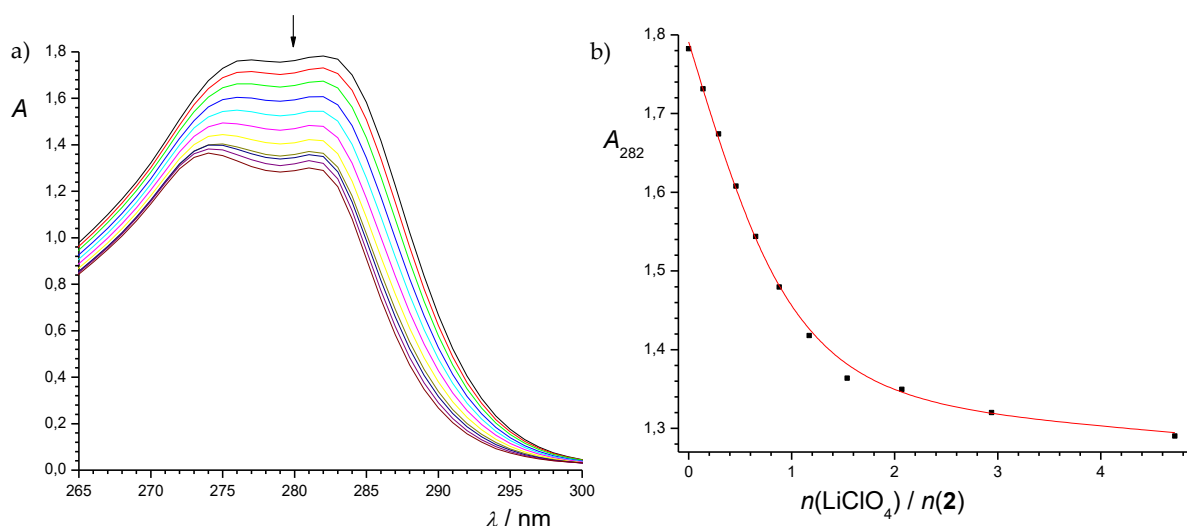
Isto kao i u prethodna dva otapala, i u etanolu spoj **2** ima veći afinitet od spoja **1** prema kationima alkalijskih metala. Konstanta stabilnosti kompleksa  $\text{Li2}^+$  u etanolu određena je spektrofotometrijskom titracijom (slika 47). Rezultat obrade titracija prikazani su u tablici 31.

**Tablica 31:** Rezultati spektrofotometrijskih titracija spoja **2** s litijevim perkloratom u etanolu pri  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ .

Titracija	$\lg K^{\text{I}}(\text{Li2}^+)$
1	4,02
2	3,96
3	4,06
$\bar{X} \pm \text{SE}$	$4,01 \pm 0,05$

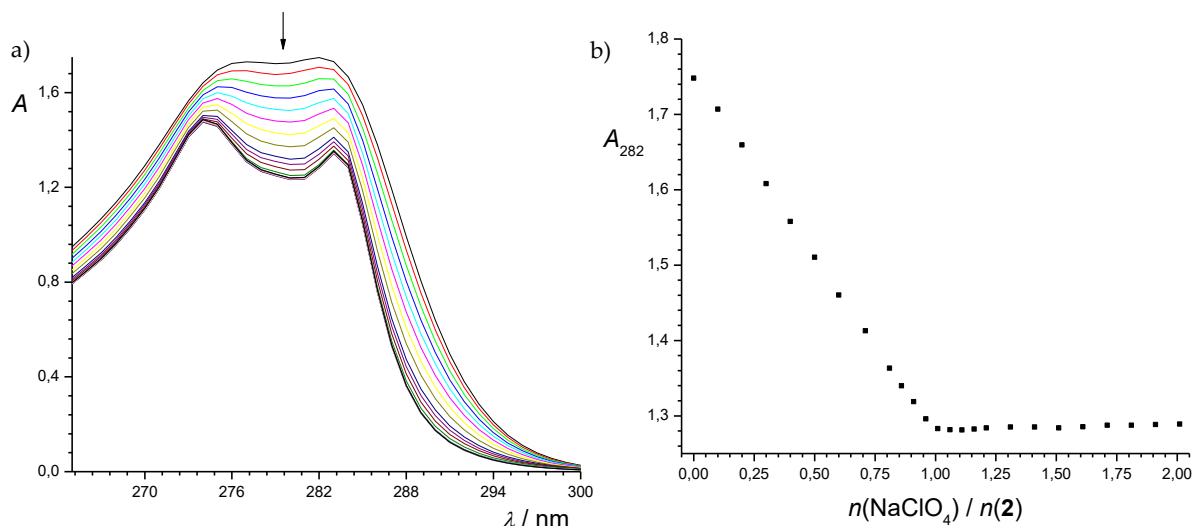
$\bar{X}$  = aritmetička sredina

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )



**Slika 47:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **2** ( $c = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s litijevim perkloratom ( $c = 5,03 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u etanolu. b) Ovisnost apsorbancije o množinskom omjeru  $n(\text{LiClO}_4)/n(\mathbf{2})$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Kao što je to bio slučaj i u prethodna dva otapala u kojima je proučavano kompleksiranje, u slučaju kompleksa  $\text{Na2}^+$  u etanolu konstanta stabilnosti je prevelika za određivanje spektrofotometrijskom titracijom (slika 48). Termodinamički parametri za reakciju nastanka kompleksa  $\text{Na2}^+$  u etanolu su uspješno određeni kalorimetrijskom titracijom (slika 49), a rezultati obrade titracija prikazani su u tablici 32.



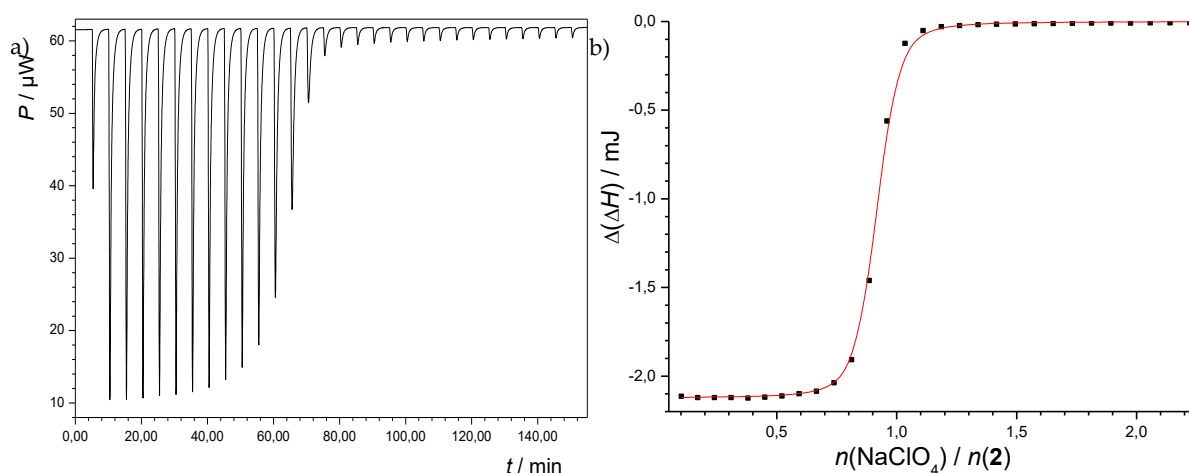
**Slika 48:** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **2** ( $c = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 2,0 \text{ cm}^3$ ) s natrijevim perkloratom ( $c = 2,01 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u etanolu. b) Ovisnost apsorbancije o množinskom omjeru  $n(\text{NaClO}_4)/n(\mathbf{2})$ . Vrijednosti su korigirane za razrjeđenje.  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ; ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

**Tablica 32:** Rezultati kalorimetrijskih titracija spoja **2** s natrijevim perkloratom u etanolu pri  $\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Titracija	$\lg K^{\text{I}}(\text{Na2}^+)$	$\Delta_r G^{\text{I}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r H^{\text{I}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r S^{\text{I}} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
1	6,209	−35,44	−42,90	−25,0
2	6,196	−35,37	−43,21	−26,3
3	6,183	−35,29	−43,16	−26,4
$\bar{X} \pm \text{SE}$	$6,196 \pm 0,007$	$-35,37 \pm 0,04$	$-43,09 \pm 0,09$	$-25,9 \pm 0,4$

$\bar{X}$  = aritmetička sredina

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )



**Slika 49:** a) Mikrokolorimetrijska titracija spoja **2** ( $c = 5,12 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V_0 = 1,4182 \text{ cm}^3$ ) s natrijevim perkloratom ( $c = 4,92 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u etanolu pri  $\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . b) Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o množinskom omjeru  $n(\text{NaClO}_4)/n(\mathbf{2})$ . ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Niska topljivost soli  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  i  $\text{Cs}^+$  onemogućile su određivanje konstanti stabilnosti tih kationa s ligandom **2**, a također i ostalih termodinamičkih parametara.

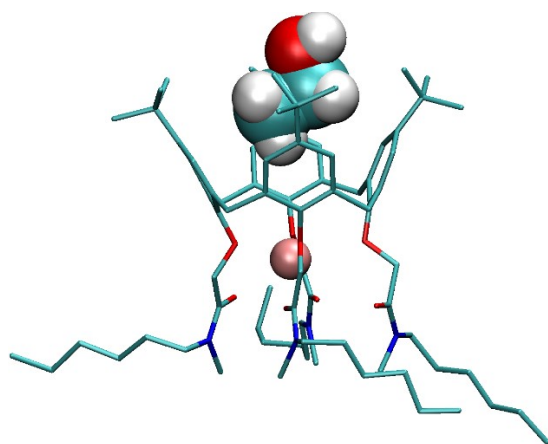
Provedene su i simulacije molekulske dinamike kompleksa rotamera *E-2* i *Z-2* i kationa alkalijskih metala u etanolu (slika 50, 51). Dobiveni rezultati prikazani su u tablicama 33 i 34. U svim kompleksima i rotamerima dolazi do inkluzije molekule otapala u hidrofobnu kaliksarensku šupljinu. Vremenska zastupljenost vrste  $\text{M2}^+ - \text{EtOH}$  značajno je veća u odnosu na slobodni kompleks. U svim slučajevima inkluzija molekule otapala dovodi do povoljnijih energija interakcije između liganda i molekula etanola, dok nema značajan značajan utjecaj na ostale interakcije.

**Tablica 33:** Energije interakcija između liganada **2**,  $\text{Li}^+$  i etanola, vremenska zastupljenost pojedine vrste, broj koordiniranih karbonilnih skupina na metalni kation i prosječan broj intramolekulskih vodikovih veza dobivenih MD simulacijom u etanolu pri 25 °C i  $t_{\text{sim}} = 50 \text{ ns}$ .

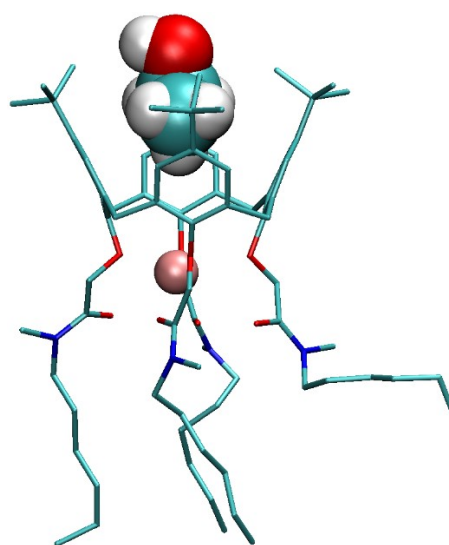
	<i>E-2</i>		<i>Z-2</i>	
	$\text{LiE-2}^+$	$\text{LiE-2}^+ - \text{EtOH}$	$\text{LiZ-2}^+$	$\text{LiZ-2}^+ - \text{EtOH}$
$E(2 - \text{EtOH}) / \text{kJ mol}^{-1}$	-537	-595	-511	-568
$E(2 - \text{Li}^+) / \text{kJ mol}^{-1}$	-475	-482	-489	-493
$E(\text{Li}^+ - \text{EtOH}) / \text{kJ mol}^{-1}$	-8	-6	-10	-8
$t/t_{\text{ukupno}}$	0,28	0,72	0,20	0,80
$N(\text{koordiniranih karbonila})$	2,12	2,22	2,39	2,44
$N(\text{EtOH}_{\text{inkl}})$	–	23	–	26

**Tablica 34:** Energije interakcija između liganada **2**,  $\text{Na}^+$  i etanola, vremenska zastupljenost pojedine vrste, broj koordiniranih karbonilnih skupina na metalni kation i prosječan broj intramolekulskih vodikovih veza dobivenih MD simulacijom u etanolu pri 25 °C i  $t_{\text{sim}} = 50 \text{ ns}$ .

	<i>E-2</i>		<i>Z-2</i>	
	$\text{NaE-2}^+$	$\text{NaE-2}^+ - \text{EtOH}$	$\text{NaZ-2}^+$	$\text{NaZ-2}^+ - \text{EtOH}$
$E(2 - \text{EtOH}) / \text{kJ mol}^{-1}$	-543	-598	-507	-557
$E(2 - \text{Na}^+) / \text{kJ mol}^{-1}$	-417	-420	-424	-426
$E(\text{Na}^+ - \text{EtOH}) / \text{kJ mol}^{-1}$	-6	-3	-8	-5
$t/t_{\text{ukupno}}$	0,28	0,72	0,20	0,80
$N(\text{koordiniranih karbonila})$	3,77	3,81	3,96	3,96
$N(\text{EtOH}_{\text{inkl}})$	–	21	–	24

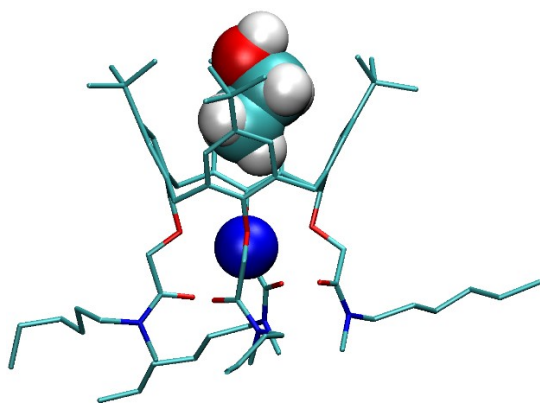


Kompleks  $\text{LiE-2}^+ - \text{EtOH}$

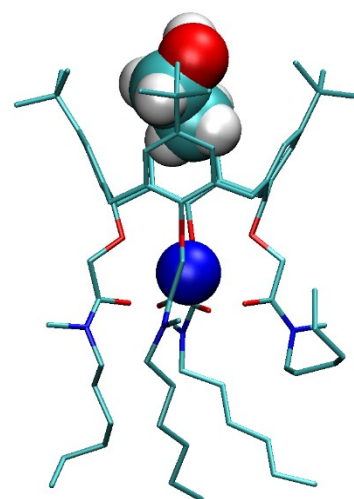


Kompleks  $\text{LiZ-2}^+ - \text{EtOH}$

**Slika 50:** Struktura adukta  $\text{LiE-2}^+ - \text{EtOH}$  i  $\text{LiZ-2}^+ - \text{DMF}$  u etanolu pri 25 °C. Vodikovi atomi vezani na ugljikove atome izostavljeni su radi jasnoće prikaza.



Kompleks  $\text{NaE-2}^+ - \text{EtOH}$

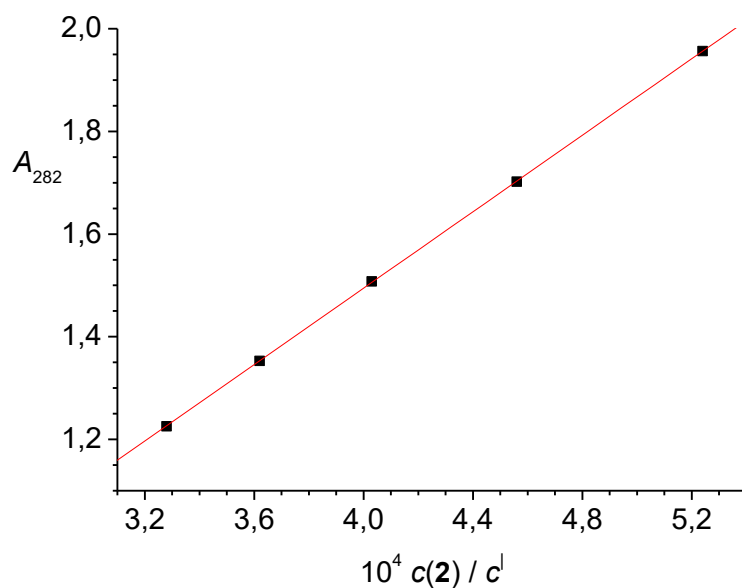


Kompleks  $\text{NaZ-2}^+ - \text{EtOH}$

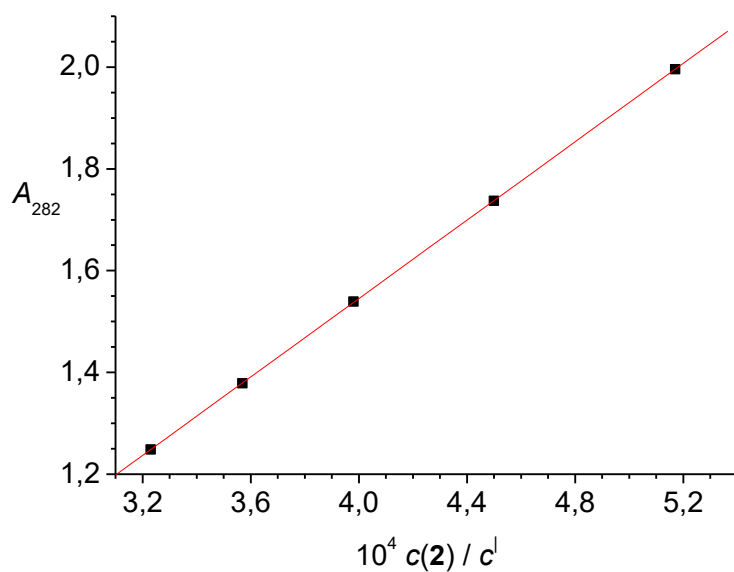
**Slika 51:** Struktura adukta  $\text{NaE-2}^+ - \text{EtOH}$  i  $\text{NaZ-2}^+ - \text{EtOH}$  u etanolu pri 25 °C. Vodikovi atomi vezani na ugljikove atome izostavljeni su radi jasnoće prikaza.

## 4.5. Topljivosti liganada 1 i 2 u više organskih otapala

Spektrofotometrijski su određene topljivosti spoja **2** u svim ranije navedenim otapalima. Prethodno je napravljen baždarni dijagram spoja **2** (slika 52, 53 i 54) iz kojeg je pomoću Lambert-Beerova zakona određen molarni apsorpcijski koeficijenti liganda na valnoj duljini maksimalne apsorpcije.

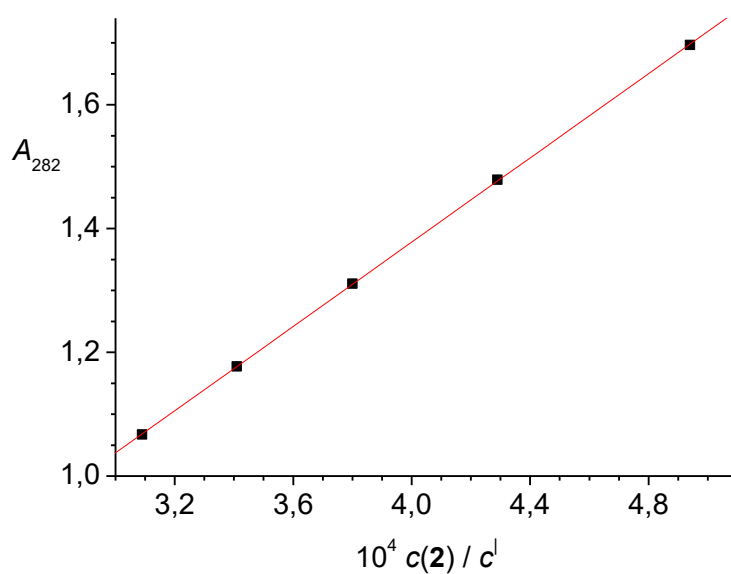


**Slika 52:** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **2** u *N*-metilformamidu o koncentraciji pri  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$  i  $l = 1\text{ cm}$ .



**Slika 53:** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **2** u *N,N*-metilformamidu o koncentraciji pri  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$  i  $l = 1\text{ cm}$ .





**Slika 54:** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **2** u etanolu o koncentraciji pri  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$  i  $l = 1 \text{ cm}$ .

Kod spoja **1** došlo je do nastanka solvata u *N*-metilformamidu i etanolu te su ti rezultati izostavljeni. Korištenjem jednadžbe 2.36, na temelju izmjerenih topljivosti, izračunate su standardne konstante otapanja i Gibbsove energije otapanja, te su one za spoj **2** prikazane u tablici 35.

**Tablica 35:** Topljivosti spoja **2** u raznim otapalima pri  $\vartheta = 25 ^\circ\text{C}$ .

Otapalo	$10^2 s(2)/c^l \pm \text{SE}$	$\Delta_{\text{sol}} G^l / \text{kJ mol}^{-1} \pm \text{SE}$
NMF	$0,56 \pm 0,02$	$12,86 \pm 0,08$
DMF	$4,90 \pm 0,03$	$7,48 \pm 0,01$
EtOH	$5,2 \pm 0,1$	$7,38 \pm 0,07$

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )

## 5. Diskusija

Termodinamički parametri reakcija kompleksiranja spoja **1** i **2** s alkalijskim kationima zbirno su dani u tablicama 36 i 37.

**Tablica 36:** Termodinamičke veličine reakcija kompleksiranja spoja **1** s kationima alkalijskih metala u raznim otapalima pri  $\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Otapalo	Kation	$\lg K^{\text{I}}(\text{M1}^+) \pm \text{SE}$	$\frac{(\Delta_r G^{\text{I}} \pm \text{SE})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{(\Delta_r H^{\text{I}} \pm \text{SE})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{(\Delta_r S^{\text{I}} \pm \text{SE})}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
NMF	$\text{Na}^+$	$2,03 \pm 0,02^{\text{a}}$	$-11,5 \pm 0,1^{\text{a}}$		
		$2,341 \pm 0,009$	$-13,36 \pm 0,05$	$-21,3 \pm 0,3$	$-26 \pm 1$
DMF	$\text{Na}^+$	$1,71 \pm 0,05^{\text{a}}$	$-9,7 \pm 0,3^{\text{a}}$		
		$1,836 \pm 0,001$	$-10,477 \pm 0,008$	$-25,94 \pm 0,07$	$-51,9 \pm 0,2$
EtOH	$\text{Na}^+$	$3,17 \pm 0,04^{\text{a}}$	$-18,0 \pm 0,2^{\text{a}}$		
		$3,02 \pm 0,03$	$-17,2 \pm 0,2$	$-10,7 \pm 0,5$	$21 \pm 2$

<sup>a</sup> Određeno spektrofotometrijski

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )

Spektrofotometrijski i kalorimetrijski određene konstante stabilnosti te pripadne reakcijske Gibbsove energije u dobrom su slaganju. Spoj **1** stvara komplekse samo sa  $\text{Na}^+$  kationom u svim proučavanim otapalima. Stabilnost kompleksa  $\text{Na1}^+$  smanjuje se u nizu  $\text{EtOH} > \text{NMF} > \text{DMF}$ . Sve reakcije kompleksiranja su egzotermne, a entropijski doprinosi stabilnosti kompleksa su nepovoljni u *N*-metilformamidu i *N,N*-dimetilformamidu. Entropijski doprinos stabilnosti kompleksa u etanolu je povoljan te značajno doprinosi stabilnosti kompleksa  $\text{Na1}^+$ , iako je u tom otapalu entalpija kompleksiranja najmanje povoljna. Suprotno tome entalpijski doprinos stabilnosti kompleksa je najveći u *N,N*-dimetilformamidu dok je entropijski doprinos za nastanak istog kompleksa u *N,N*-dimetilformamidu najnepovoljniji. Budući da se stabilnost kompleksa  $\text{Na1}^+$  najveća u etanolu, a najmanja u *N,N*-dimetilformamidu, može se ustvrditi da na razlike u kompleksacijskom afinitetu spoja **1** prema  $\text{Na}^+$  znatno utječe iznos  $\Delta_r S^{\text{I}}$ .

**Tablica 37:** Termodinamičke veličine reakcija kompleksiranja spoja **2** s kationima alkalijskih metala u više organskih otapala pri  $\vartheta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Otapalo	Kation	$\lg K^{\text{I}}(\text{M2}^{+}) \pm \text{SE}$	$\frac{(\Delta_r G^{\text{I}} \pm \text{SE})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{(\Delta_r H^{\text{I}} \pm \text{SE})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{(\Delta_r S^{\text{I}} \pm \text{SE})}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
NMF	$\text{Li}^{+}$	$2,77 \pm 0,03^{\text{a}}$	$-15,8 \pm 0,2^{\text{a}}$		
		$2,845 \pm 0,005$	$-16,24 \pm 0,02$	$-19,79 \pm 0,07$	$-11,9 \pm 0,1$
	$\text{Na}^{+}$	$5,93 \pm 0,02$	$-33,8 \pm 0,1$	$-44,9 \pm 0,2$	$-37 \pm 2$
	$\text{K}^{+}$	$3,57 \pm 0,06^{\text{a}}$	$-20,4 \pm 0,4^{\text{a}}$		
		$3,609 \pm 0,003$	$-20,60 \pm 0,02$	$-31,4 \pm 0,7$	$-36 \pm 2$
	$\text{Rb}^{+}$	$1,30 \pm 0,09^{\text{a}}$	$-7,4 \pm 0,5^{\text{a}}$		
DMF	$\text{Li}^{+}$	$3,00 \pm 0,04^{\text{a}}$	$-17,1 \pm 0,2^{\text{a}}$		
		$2,982 \pm 0,001$	$-17,020 \pm 0,008$	$-23,49 \pm 0,07$	$-21,7 \pm 0,2$
	$\text{Na}^{+}$	$5,638 \pm 0,009$	$-32,18 \pm 0,03$	$-54,08 \pm 0,04$	$-73,46 \pm 0,06$
	$\text{K}^{+}$	$3,25 \pm 0,03^{\text{a}}$	$-18,6 \pm 0,1^{\text{a}}$		
		$3,237 \pm 0,002$	$-18,48 \pm 0,01$	$-25,4 \pm 0,3$	$-23 \pm 2$
EtOH	$\text{Li}^{+}$	$4,01 \pm 0,05^{\text{a}}$	$-22,9 \pm 0,3^{\text{a}}$		
	$\text{Na}^{+}$	$6,196 \pm 0,007$	$-35,37 \pm 0,04$	$-43,09 \pm 0,09$	$-25,9 \pm 0,4$

<sup>a</sup> Određeno spektrofotometrijski

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )

Spoj **2** stvara komplekse sa kationima svih alkalijskih metala u *N*-metilformamidu i *N,N*-dimetilformamidu. U etanolu su opaženi kompleksi liganda **2** s ionima  $\text{Li}^{+}$  i  $\text{Na}^{+}$ , dok zbog slabe topljivosti soli ostalih alkalijskih metala u tom otapalu kompleksacijski afinitet liganda **2** prema navedenim kationima nije mogao biti istražen. Značajno najstabilniji kompleks liganda **2** u svim proučavanim otapalima je  $\text{Na2}^{+}$  koji je za najmanje 2 reda veličine stabilniji od kompleksa ostalih proučavanih kationa. Iz toga možemo zaključiti da spoj **2** selektivno kompleksira  $\text{Na}^{+}$  kation u svim otapalima u odnosu na ostale katione alkalijskih metala. Najveći doprinos stabilnosti kompleksa  $\text{Na2}^{+}$  je entalpijski koji je bitno povoljniji nego za nastanak kompleksa  $\text{Li2}^{+}$  i  $\text{K2}^{+}$ , dok je s entropijskim doprinosom obrnut slučaj. Stoga je za veću stabilnost kompleksa  $\text{Na2}^{+}$  nego  $\text{Li2}^{+}$  i  $\text{K2}^{+}$  u svim otapalima presudna povoljna vrijednost entalpije kompleksiranja. Entropijski doprinos stabilnosti  $\text{Na2}^{+}$

kompleksa je najnepovoljniji u *N,N*-dimetilformamidu. Ta pojava bi mogla biti objašnjena dodatnim termodinamičkih i strukturnih proučavanja nastajanka navedenog kompleksa koja se planiraju provesti u nastavku ovih istraživanja.

Stabilnost kompleksa  $\text{Na}2^+$  u ovisnosti o vrsti otapala pada u nizu:  $\text{EtOH} > \text{NMF} > \text{DMF}$ . Entalpijski doprinos stabilnosti najpovoljniji je u *N,N*-dimetilformamidu, a najnepovoljniji u *N*-metilformamidu. Nasuprot tome, izrazito nepovoljan entropijski doprinos vidljiv je u *N,N*-dimetilformamidu, dok je u *N*-metilformamidu najmanje izražen. Bitno je uočiti da se reakcijske entalpije ne razlikuju bitno između otapala, dok su razlike u entropijama znatno veće. Iz toga se može zaključiti da na razlike u kompleksacijskom afinitetu spoja **2** prema  $\text{Na}^+$  najviše utječe iznos  $\Delta_r S^\dagger$ .

Stabilnost kompleksa  $\text{Li}2^+$  u proučavanim otapalima smanjuje se unutar niza:  $\text{EtOH} > \text{DMF} > \text{NMF}$ , pri čemu je potrebno napomenuti da razlika u stabilnost spoja u *N,N*-dimetilformamidu i *N*-metilformamidu nije bitno izražena. Za detaljnu analizu ovog niza nedostaju podatci o entalpijskim i entropijskim doprinosima  $\Delta_r G^\dagger(\text{Li}2^+)$  u etanolu, koji nisu dobiveni u sklopu ovog rada zbog eksperimentalnih problema koji su najvjerojatnije uzrokovani pojavom ionske asocijacije. Moguće je zapaziti da nema bitnih razlika između reakcijske entalpije i entropije u *N,N*-dimetilformamidu i *N*-metilformamidu. Potrebno je napomenuti da je kompleks  $\text{Li}2^+$  jedini od proučavanih kompleksa kojem je stabilnost veća u *N,N*-dimetilformamidu nego u *N*-metilformamidu.

O kompleksima  $\text{K}2^+$  i  $\text{Rb}2^+$  teško je izvesti zaključak zbog nedostatka podataka u etanolu. Možemo primijetiti da je stabilnost liganda veća u *N*-metilformamidu nego u *N,N*-dimetilformamidu.

Za usporedbu kompleksacijskih svojstava spojeva **1** i **2** najbolje je uspoređivati njihove komplekse s kationom  $\text{Na}^+$ , budući da je to jedini alkalijski metal kojeg navedeni ligandi kompleksiraju u svim proučavanim otapalima. Stabilnost kompleksa  $\text{Na}2^+$  značajno je veća u odnosu na stabilnost kompleksa  $\text{Na}1^+$ . Ta činjenica može se objasniti razlikom u strukturi donjeg dijela liganada te podacima dobivenima molekulskom dinamikom. Glavna strukturna razlika između spojeva je da spoj **1** sadrži sekundarne amidne supstituente na donjem obodu kaliksarenskog prstena, dok spoj **2** sadrži supstituente koji su tercijarni amidi. U MD simulacijama uočen je nastanak vodikovih veza između amidnih skupina na donjem dijelu liganada **1**. Prilikom ulaska alkalijskog kationa u kaliksarensku šupljinu liganada **1** mora

doći do pucanja intramolekulskih vodikovih veza. Taj proces je entalpijski nepovoljan što je vidljivo iz razlike reakcijskih entalpija za nastajanje kompleksa  $\text{Na1}^+$  i kompleksa  $\text{Na2}^+$  koje se razlikuju za otprilike  $28 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Entropijski doprinos je nepovoljniji u slučaju kompleksa  $\text{Na2}^+$  u svim proučavanim otapalima, no dominantni doprinos razlici standardnih Gibbsovih energija kompleksiranja je posljedica razlike standardnih entalpija kompleksiranja.

Utjecaj otapala na termodinamičke veličine reakcija kompleksiranja puno je izraženiji kod etanola nego kod *N*-metilformamida i *N,N*-dimetilformamida što je posebno vidljivo na temelju određenih vrijednosti konstanti stabilnosti. Kako bi se provela detaljnija analiza dobivenih rezultati potrebno je doći do podataka o Gibbsovima energijama prijenosa kationa, liganada i pripadajućih kompleksa. S tim ciljem prikupljeni su literaturni podaci<sup>16</sup> o Gibbsovima energijama transfera alkalijskih kationa iz vode u sva spomenuta otapala. Iz tih vrijednosti izračunani su iznosi Gibbsovih energija transfera kationa iz *N*-metilformamida u ostala istražena otapala (s):

$$\Delta_t G^\circ(\text{M}^+, \text{NMF} \rightarrow \text{s}) = \Delta_t G^\circ(\text{M}^+, \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{s}) - \Delta_t G^\circ(\text{M}^+, \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NMF}) \quad (5.1)$$

Kao referentno otapalo odabran je *N*-metilformamid jer je u njemu opaženo kompleksiranje najvećeg broja alkalijskih kationa. Pomoću izraza (2.41), iz Gibbsovih energija otapanja izračunane su Gibbsove energije transfera liganda **2** iz *N*-metilformamida u druga otapala. Za ligand **1** nisu dobiveni podaci o Gibbsovima energijama transfera zbog nastanka solvata.  $\Delta_t G^\circ$  određen samo za komplekse  $\text{M2}^+$  pomoću izraza:

$$\Delta_t G^\circ(\text{M2}^+, \text{NMF} \rightarrow \text{s}) = \Delta_r G^\circ(\text{s}) + \Delta_t G^\circ(\text{M}^+, \text{NMF} \rightarrow \text{s}) + \Delta_t G^\circ(\text{2}, \text{NMF} \rightarrow \text{s}) - \Delta_r G^\circ(\text{NMF}) \quad (5.2)$$

Dobivene vrijednosti Gibbsovih energija prijenosa kationa, liganada te kompleksa liganda **2** iz *N*-metilformamida u preostala otapala dane su u tablici 38.

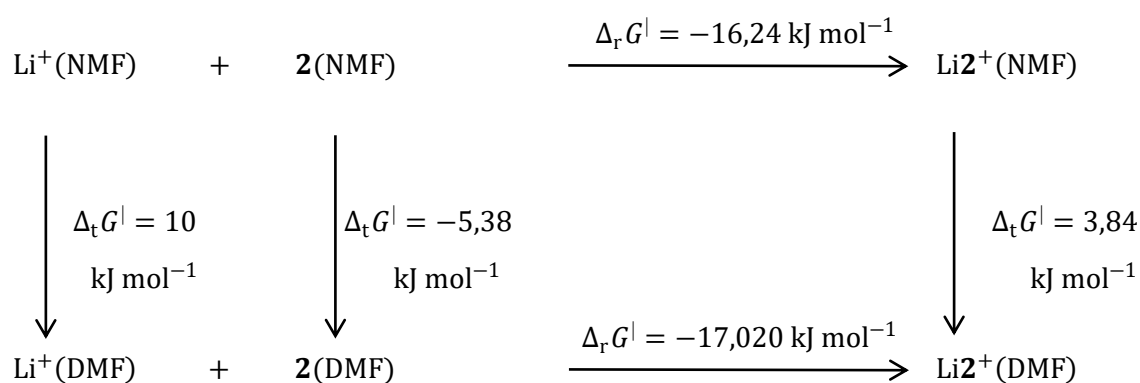
Svi alkalijski kationi izrazito su nepovoljno solvatirani u etanolu u odnosu na *N*-metilformamid pa se može pretpostaviti da bi i u etanolu ligand **2** trebao kompleksirati katione svih proučavanih alkalijskih metala. Većina alkalijskih kationa je nešto povoljnije solvatirana u *N,N*-dimetilformamidu nego u *N*-metilformamidu, no ta razlika je osjetno manja nego u slučaju solvatacije u etanolu. Jedini kation koji je najbolje solvatiran u *N*-metilformamidu je  $\text{Li}^+$ . Ligand **2** je povoljnije solvatiran u *N,N*-dimetilformamidu i etanolu, no bitno je uočiti da je Gibbsova energija transfera između ta dva otapala gotovo  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$

Zato je solvatacija liganda važna samo za uspoređivanje termodinamičkih veličina reakcije kompleksiranja u *N*-metilformamidu s vrijednostima u drugim otapalima.

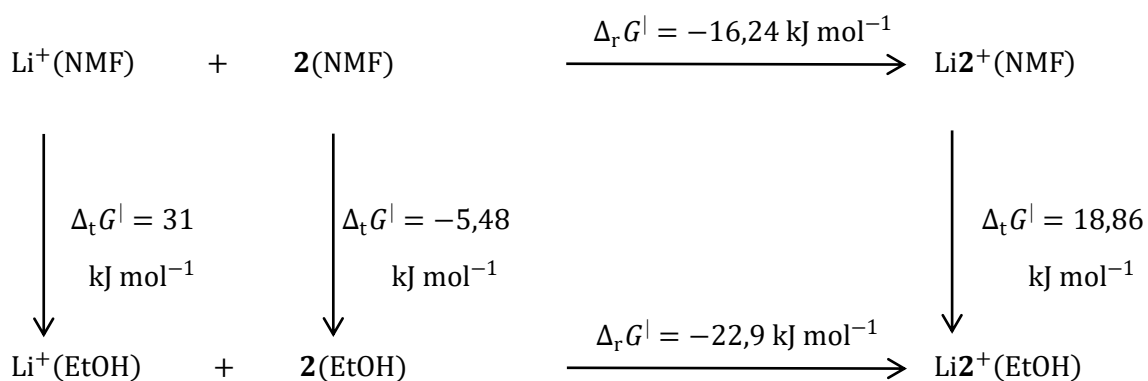
**Tablica 38:** Standardne Gibbsove energije transfera iz *N*-metilformamida u druga otapala pri  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ . Podaci za alkalijske katione preuzeti su iz ref. 16.

Vrsta	$\Delta_t G^\dagger / \text{kJ mol}^{-1}$	
	DMF	EtOH
$\text{Li}^+$	10	31
$\text{Na}^+$	-3	21
$\text{K}^+$	-4	22
$\text{Rb}^+$	-2	24
$\text{Cs}^+$	-4	22
<b>2</b>	-5,38	-5,48
$\text{Li2}^+$	3,84	18,86
$\text{Na2}^+$	-6,76	13,95
$\text{K2}^+$	-7,26	-

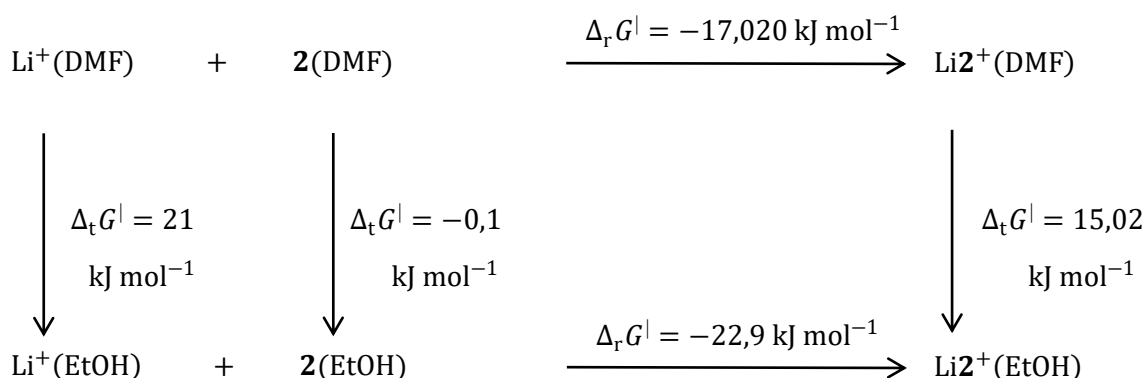
Razlike u kompleksacijskim afinitetima liganda u dvama otapalima mogu se pojasniti tzv. termodinamičkim ciklusom. On prikazuje reakcije kompleksiranja i transfera svih sudionika reakcije s pripadnim termodinamičkim parametrima. U svrhu međusobne usporedbe tih parametara u svim otapalima prikazani su termodinamički ciklusi na shemama 1–7.



**Shema 1.** Termodinamički ciklus reakcije kompleksiranja  $\text{Li}^+$  i **2** u *N*-metilformamidu i *N,N*-dimetilformamidu iskazan preko Gibbsovih energija pri  $\vartheta = 25 ^\circ\text{C}$ .

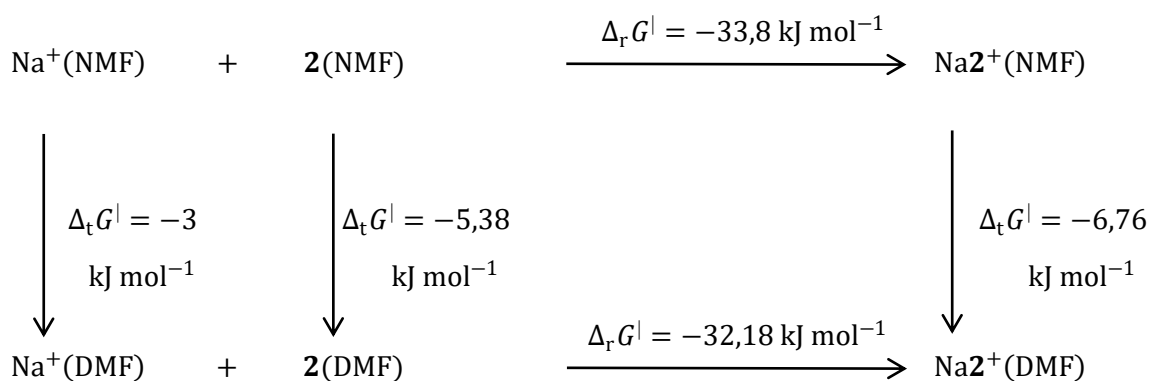


**Shema 2.** Termodinamički ciklus reakcije kompleksiranja  $\text{Li}^+$  i **2** u *N*-metilformamidu i etanolu iskazan preko Gibbsovih energija pri  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ .

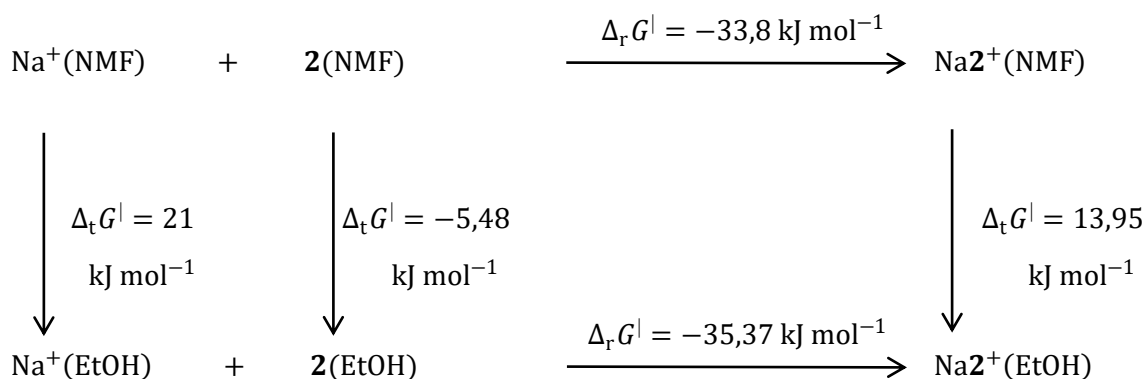


**Shema 3.** Termodinamički ciklus reakcije kompleksiranja  $\text{Li}^+$  i **2** u *N,N*-dimetilformamidu i etanolu iskazan preko Gibbsovih energija pri  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ .

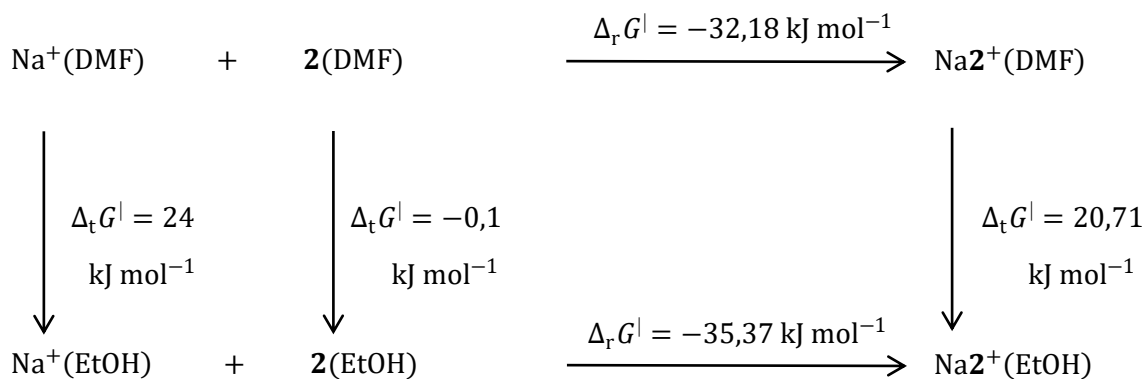
Termodinamički ciklusi reakcije kompleksiranja  $\text{Li}^+$  i spoja **2** u različitim otapalima prikazani su na shemama 1-3. Iz prikazanih ciklusa uočljivo je da  $\text{Li}\mathbf{2}^+$  najpovoljnije solvatiran u *N*-metilformamidu, dok je najnepovoljnije solvatiran u etanolu. Suprotno tome  $\Delta_r G^\ddagger$  je najniži u etanolu, a najviši u *N*-metilformamidu. Za to je zaslužna izraženija nepovoljna solvatacija  $\text{Li}^+$  u *N,N*-dimetilformamidu i etanolu. MD simulacija je pokazala da kod kompleksa  $\text{Li}\mathbf{2}^+$  dolazi do inkluzije molekule otapala što dovodi do povoljnijih energija interakcije između kompleksa i molekula otapala. Najveći afinitet  $\text{Li}\mathbf{2}^+$  kompleksa prema inkluziji molekula otapala je u *N*-metilformamidu što doprinosi njegovoj povoljnijoj solvataciji u tom otapalu naspram drugih otapala.



**Shema 4.** Termodinamički ciklus reakcije kompleksiranja  $\text{Na}^+$  i **2** u *N*-metilformamidu i *N,N*-dimetilformamidu iskazan preko Gibbsovih energija pri  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ .



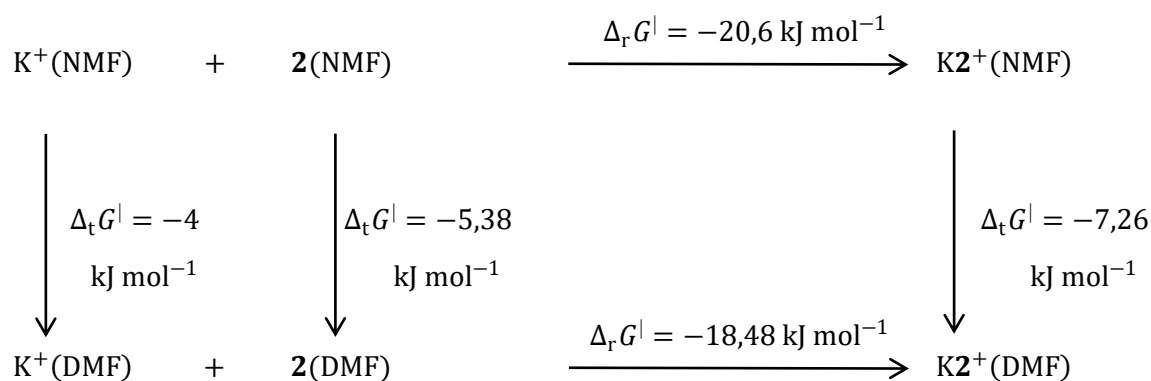
**Shema 5.** Termodinamički ciklus reakcije kompleksiranja  $\text{Na}^+$  i **2** u *N*-metilformamidu i etanolu iskazan preko Gibbsovih energija pri  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ .



**Shema 6.** Termodinamički ciklus reakcije kompleksiranja  $\text{Na}^+$  i **2** u *N,N*-dimetilformamid i etanolu iskazan preko Gibbsovih energija pri  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ .

Termodinamički ciklusi reakcije kompleksiranja  $\text{Na}^+$  i spoja **2** u različitim otapalima prikazani su na shemama 4-6. Iz prikazanih ciklusa uočljivo je da  $\text{Na}\mathbf{2}^+$  najpovoljnije solvatiran u *N,N*-dimetilformamidu, dok je najnepovoljnije solvatiran u etanolu. Suprotno tome  $\Delta_r G^\circ$  je najniži u etanolu, a najviši u *N,N*-dimetilformamidu. Povoljna solvatiranost reaktanata u *N,N*-dimetilformamidu otežava nastanak  $\text{Na}\mathbf{2}^+$  kompleksa.





**Shema 7.** Termodinamički ciklus reakcije kompleksiranja  $\text{K}^+$  i **2** u *N*-metilformamidu i *N,N*-dimetilformamidu iskazan preko Gibbsovih energija pri  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ .

Termodinamički ciklusi reakcije kompleksiranja  $\text{K}^+$  i spoja **2** u *N*-metilformamidu i *N,N*-dimetilformamidu prikazan je na shemi 7. Dobiveni rezultati su slični onima za  $\text{Na}2^+$  u *N*-metilformamidu i *N,N*-dimetilformamidu u tom pogledu da je kompleks  $\text{K}2^+$  bolje solvativan u *N,N*-dimetilformamidu dok je reakcija povoljnija u *N*-metilformamidu. I ovdje je razlog tome što su oba reaktanta povoljnije solvatirani u *N,N*-dimetilformamidu čime otežavaju nastanak kompleksne vrste.

Uvidom u promjene Gibbsovih energija transfera iona vidljivo je da je jedino  $\text{Li}2^+$  malo bolje solvativan u *N*-metilformamidu nego u *N,N*-dimetilformamidu, dok je  $\text{Li}^+$  značajno bolje solvativan u *N*-metilformamidu nego u *N,N*-dimetilformamidu. Iz ovog se može zaključiti da je razlog zašto  $\text{Li}2^+$  odstupa od kompleksa ostalih kationa taj da je reakcija povoljnija u *N,N*-dimetilformamidu zbog nepovoljne solvatacije  $\text{Li}^+$  u *N,N*-dimetilformamidu. Ostali kationi su povoljno solvatirani u *N,N*-dimetilformamidu te time smanjuju iznos  $\Delta_r G^\ddagger$  kompleksiranja.

Simulacije molekulske dinamike pokazale su da do inkluzije molekule otapala u hidrofobnu kaliksarensku šupljinu dolazi u slučaju kompleksa liganda **2** dok se ona ne dešava kod slobodnog liganda **2**. Ta činjenica može se objasniti koordinacijom metalnog kationa koji dovodi do preorganizacije hidrofobne kaliksarenske šupljine u rigidnu konformaciju stošca koja omogućava lakšu inkluziju molekule otapala.

## 6. Zaključak

Tri su glavna čimbenika koja utječu na nastanak kompleksa kaliksarenskih liganada **1** i **2** s kationima alkalijskih metala: solvatacijska svojstva otapala, strukturne značajke amidnog derivata kaliks[4]arena te veličina i „gustoća naboja“ alkalijskog kationa.

U sklopu ovog rada promatrana su sva tri utjecaja na stabilnost nastalih kompleksa. Otapala su odabrana na temelju različitih termodinamičkih funkcija ionske solvatacije. S obzirom na značajne razlike u svojstvima korištenih otapala uočene su i razlike u kompleksacijskim afinitetima kaliksarena u tim otapalima. Spojevi kaliks[4]arena su isto tako odabrani na temelju različite strukture amidnog derivata. Spoj **1** posjeduje sekundarne amidne supstituente na donjem obodu kaliksarenskog prstena, dok su supstituenti na donjem dijelu liganda **2** tercijarni amidi. Same titracije su izvedene s prvih 5 pripadnika alkalijskih metala, te je na taj način ispitan i utjecaj veličine i „gustoće naboja“ alkalijskog kationa.

Spektrofotometrijska i mikrokolorimetrijska istraživanja kompleksiranja kaliksarena **1** i **2** s alkalijskim kationima pružila su detaljan termodinamički uvid u reakcije kompleksiranja. Kompleksacijski afiniteti proučavanih liganada i njihova selektivnost rastumačeni su na temelju solvatacije svih sudionika reakcije. Objašnjeno je u kojoj mjeri solvatacija nekog sudionika reakcije utječe na razlike u reakcijskim termodinamičkim veličinama u između pojedinih otapala. Treba istaknuti da je u slučajevima kad su konstante stabilnosti kompleksa određene dvjema eksperimentalnim metodama, opaženo vrlo dobro slaganje između dobivenih vrijednosti.

Dobiveni rezultati pokazuju da kaliksaren **2** puno bolje veže alkalijske metale od kaliksarena **1**. Ovakav rezultat je objašnjen razlikom u entalpijskom doprinosu standardnoj reakcijskog Gibbsovoj energiji koji je kod svih opaženih reakcija kompleksiranja puno značajniji nego entropijski doprinos. Korištenjem molekulske dinamike potvrđena je pretpostavka da sekundarni amidni derivat **1** tvori intramolekulske vodikove veze koje nestaju prilikom vezanja kationa. Navedeni rezultati su u skladu s prijašnjim istraživanjima kompleksacijskog afiniteta liganda **1**.<sup>13</sup>

Oba kaliks[4]arena tvore najstabilnije komplekse s  $\text{Na}^+$  kationom. Isto tako, uočeno je da se stabilnost skoro kod svih kompleksa  $\text{ML}^+$  mijenja u ovisnosti o otapali na način da se smanjuje u nizu:  $\text{EtOH} > \text{NMF} > \text{DMF}$ . Iznimka je  $\text{Li}^+$  koji malo bolje veže kaliksaren u *N,N*-dimetilformamidu nego u *N*-metilformamidu. Ovo je objašnjeno analizom Gibsovih energija transfera iona, gdje je uočeno da je  $\text{Li}^+$  jedini nepovoljno solvatiran ion u *N,N*-dimetilformamidu u usporedbi s *N*-metilformamidom. Niska topljivost  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  te  $\text{Cs}^+$  u etanolu je onemogućila detaljnije proučavanje utjecaja otapala na stabilnost kompleksa kaliks[4]arena s alkalijskim metalima u tom otapalu.

Gustoća naboja alkalijskih kationa također bitno utječe na stabilnost kompleksnih spojeva, pri čemu mali ioni imaju veliku gustoću naboja. Takav ion je primjerice  $\text{Li}^+$  koji je u otopinama najjače solvatiran među alkalijskim kationima, što otežava nastanak kompleksa. Prije nastanka kompleksa, ion se, kao i ligand, mora desolvatirati, tj. „osloboditi“ solvatacijske sfere. Gibbove energije transfera ukazuju na činjenicu da na razlike u termodinamičkim stabilnostima kompleksa u većini otapala najviše utječe solvatacija kationa i kompleksa, te u znatno manjoj mjeri solvatacija liganda.

U simulacijama molekulske dinamike u slučaju liganda **1** uočena je inkluzije molekula otapala u hidrofobnu kaliksarensku šupljinu što dovodi do povoljnijih interakcija između liganda i otapala. Inkluzija molekula otapala događa se i kod svih kompleksa  $\text{M1}^+$  i  $\text{M2}^+$  te dovodi do povoljnijih interakcija između kationa i liganda. Također je uočeno da se kation u kompleksima  $\text{ML}^+$  smješta između supstituenata na donjem obodu kaliksarenskog prstena gdje ga koordiniraju eterski i karbonilni atomi kisika.  $\text{Li}^+$  je u prosjeku koordiniran sa  $\approx 2,7$  karbonilnih skupina dok su ostali kationi koordinirani sa  $\approx 3,9$  karbonilnih skupina.

U budućim istraživanjima bilo bi korisno odrediti točnu topljivost liganda **1** u etanolu i *N*-metilformamidu. Ti podatci bi značajno pridonijeli tumačenju termodinamičkih ciklusa reakcija kompleksiranja liganda **1** u navedenim otapalima. Kako bi se stekao uvid u entalpije transfera sudionika reakcije bilo bi korisno odrediti entalpije otapanja liganada **1** i **2**, a u kombinaciji tih veličina sa standardnim Gibbsovim energijama transfera bilo bi moguće odrediti i entropije transfera navedenih vrsta. Na taj način bi bilo moguće napraviti detaljniju termodinamičku analizu razlike afiniteta između pojedinih otapala. U konačnici, za određivanje afiniteta liganada **1** i **2** prema kationima  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  i  $\text{Cs}^+$  u etanolu bilo bi potrebno pribaviti kalijeve, rubidijeve i cezijeve soli koje su u dovoljnoj mjeri topljive u tom otapalu.

## 7. Literaturna vrela

1. C. D. Gutsche, *Calixarenes: An Introduction*, 2nd edn., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008.
2. Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, and J. Vicens, (Eds.), *Calixarenes 2001*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.
3. S. Shinkai, Calixarenes - the third generation of supramolecules, *Tetrahedron* **49** (1993) 8933–8968.
4. V. Böhmer, Calixarenes, Macrocycles with (Almost) Unlimited Possibilities, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 713–745.
5. W. Śliwa, Calixarene Complexes with Transition Metal Ions, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **52** (2005) 13–37.
6. B.S. Creaven, D.F. Donlon, J. McGinley, Coordination chemistry of calix[4]arene derivatives with lower rim functionalisation and their applications, *Coord. Chem. Rev.* **253** (2009) 893–962.
7. W. Sliwa, T. Girek, Calixarene complexes with metal ions, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **66** (2009) 15–41.
8. B. Mokhtari, K. Pourabdollah, N. Dalali, Analytical applications of calixarenes from 2005 up-to-date, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **69** (2010) 1–55.
9. J.K.W. Chui, T.M. Fyles, Ionic conductance of synthetic channels: analysis, lessons, and recommendations., *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 148–175.
10. R.E. Brewster, K.L. Caran, J.S. Sasine, S.B. Shuker, Peptidocalixarenes in Molecular Recognition, *Curr. Org. Chem.* **8** (2004) 867–881.
11. R. Ungaro, a. Arduini, a. Casnati, a. Pochini, F. Ugozzoli, New synthetic receptors based on calix[4]arenes for the selective recognition of ions and neutral molecules, *Pure Appl. Chem.* **68** (1996) 1213–1218.

12. J. Požar, T. Preočanin, L. Frkanec, V. Tomišić, Thermodynamics of Complexation of Alkali Metal Cations by a Lower-Rim Calix[4]arene Amino Acid Derivative, *J. Solution Chem.* **39** (2010) 835–848.
13. J.C. Mareque Rivas, H. Schwalbe, S.J. Lippard, Interchain hydrogen-bonding interactions may facilitate translocation of K<sup>+</sup> ions across the potassium channel selectivity filter, as suggested by synthetic modeling chemistry., *PNAS* **98** (2001) 9478–9483.
14. A.F. Danil de Namor, R.M. Cleverley, M.L. Zapata-Ormachea, Thermodynamics of Calixarene Chemistry, *Chem. Rev.* **98** (1998) 2495–2526.
15. S. Smirnov, V. Sidorov, E. Pinkhassik, J. Havlíček, I. Stibor, Complexes of p-t-Butylcalix[4]arene Derivatives with Neutral Molecules: Structures and Stabilities, *Supramol. Chem.* **8** (1997) 187–196.
16. Y. Marcus, *Ion properties*, Marcel Dekker, New York, 1997.
17. L. Mandolini, R. Ungaro, *Calixarenes in Action*, Imperial College Press, London, 2000
18. G. Horvat, *Vezanje alkalijskih kationa s amidnim derivatom kaliks[4]arena u acetonitrilu*, diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2006.
19. K.S.J. Iqbal, P.J. Cragg, Transmembrane ion transport by calixarenes and their derivatives., *Dalton Trans.* (2007) 26–32.
20. M.J. Blandamer, P.M. Cullis, P.T. Gleeson, Three important calorimetric applications of a classic thermodynamic equation, *Chem. Soc. Rev.* **32** (2003) 264–267.
21. IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"), 1997. Online corrected version: (2006–) "solvation".
22. G. Horvat, J. Požar, Z. Dojnović, D. Grgec, S. Blažeka, J. Therm. Anal. Calorim. **117** (2014) 901–907.
23. J. Požar, Termodinamika ionske solvatacije, rukopis.
24. B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, E. Lindahl, GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation, *J. Chem. Theory Comput.* **4** (2008) 435–447.

25. W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives, Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 11225–11236.
26. A.S. de Araujo, O.E. Piro, E.E. Castellano, A.F. Danil de Namor, Combined crystallographic and solution molecular dynamics study of allosteric effects in ester and ketone p-tert-butylcalix[4]arene derivatives and their complexes with acetonitrile, Cd(II), and Pb(II), *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 11885–11894.
27. W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens, K.R. Wilson, A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters, *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 637–649.
28. U. Essmann, L. Perera, M.L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, L.G. Pedersen, A smooth particle mesh Ewald method, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 8577–8593.
29. S. Nosé, A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Mol. Phys.* **52** (1984) 255–268.
30. W. Hoover, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, *Phys.Rev. A* **31** (1985) 1695–1697.
31. G.J. Martyna, M.E. Tuckerman, D.J. Tobias, M.L. Klein, Explicit reversible integrators for extended systems dynamics, *Mol. Phys.* **87** (1996) 1117–1157.
32. W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, VMD: Visual molecular dynamics, *J. Mol. Graphics* **14** (1996) 33–38.

## 8. Životopis

Rođen sam 25.08.1988. godine u Zagrebu. U Zagrebu sam završio osnovnu školu Lovre pl. Matačića 2003. godine, te Gornjogradsku gimnaziju 2007. godine. Iste godine upisujem preddiplomski studij kemije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu, te ga završavam 2013. godine. Tema mog završnog rada bila je: „*Nuklearne reakcije*“; mentor prof. dr. sc. Tomislav Cvitaš. Iste godine upisujem diplomski studij kemije, smjer fizikalna i analitička kemija.

Za vrijeme studija sam sudjelovao u organizaciji Smotre sveučilišta te 5. Prirodoslovno-matematičkog sajma poslova. Isto tako sam svojim radom pridonio realizaciji sljedećih projekata na fakultetu: „*Stopped-flow spektrofotometrijsko istraživanje kinetike reakcije nastajanja kompleksa željeza(III) s tiocianatnim ionom u vodi*“; „*Ispitivanje interakcija polinukleotida i malih organskih molekula*“; „*Strukturna analiza N'-(5-nitro-2-hidroksifenilmetildien)-3-piridinkarbohidrazida*“.